

Selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen und dessen anschließende Hydratisierung zu Cyclohexanol

Ein ressourcenschonender Weg vom Grundstoff zum Endprodukt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen und dessen anschließende Hydratisierung zu Cyclohexanol

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Hendrik Spod, M.Sc.

aus Offenbach am Main

Referent:	Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Claus
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Tag der Einreichung:	15. Dezember 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	06. Februar 2017

Darmstadt 2017

D17



Veröffentlichungen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene over 2Ru/La₂O₃-ZnO Catalyst without additional Modifiers, *ChemCatChem* **2016**, 8, 2659-2666.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Ru/La₂O₃-ZnO as Catalyst for the Selective Hydrogenation of Benzene in a Difficult Four-phase System (G/L/L/S), *Organic Chem Curr Res* **2016**, 5, 25.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Performance of Ru/La₂O₃-ZnO Catalyst for the Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene, *Catalysts* **2015**, 5, 1756-1769.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Cyclohexene Synthesis Revisited: Selective Benzene Hydrogenation in Continuous Mode Using Ru Nanoparticles Supported on a Binary Oxide, *Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress 2015: APCCChE 2015, incorporating CHEMECA 2015. Melbourne: Engineers Australia* **2015**, 2218-2228.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Continuously Conducted Selective Hydrogenation of Benzene to Cyclohexene in a Four-Phase System, *Chem. Eng. Tech.* **2015**, 38, 1340-1342.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Kontinuierliche Reaktionsführung der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen in einem Vier-Phasensystem, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, 87, 559-562.

Vorträge

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Ru/La₂O₃-ZnO as Catalyst for the Selective Hydrogenation of Benzene without additional additives, Green Chemistry 2016, 19. - 21. September 2016, Las Vegas, USA.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Cyclohexene Synthesis Revisited: Selective Benzene Hydrogenation in Continuous Mode Using Ru Nanoparticles Supported on a Binary Oxide, APCChE 2015, 27. September - 1. Oktober 2015, Melbourne, Australien.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Cyclohexene as Intermediate Product in the Production of Cyclohexanol Starting from Benzene, BIT's 6th Annual Global Congress of Catalysis-2015, 24. - 26. September 2015, Xi'an, China.

Posterbeiträge

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Parameter optimization of the selective benzene hydrogenation using a supported Ru-catalyst, 26th ORCS Conference, 27. März - 1. April 2016, Miami, USA.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Catalytic hydration of cyclohexene to cyclohexanol using H-ZSM5 as catalyst, 49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. - 16. März 2016, Weimar.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Cyclohexene Synthesis Revisited: Selective Benzene Hydrogenation in Continuous Mode Using a Supported Ru Catalyst in Presence of NaDCA, 24th North American Meeting (NAM) of the Catalysis Society, 14. - 19. Juni 2015, Pittsburgh, USA.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Selective hydrogenation of benzene to cyclohexene in a four-phase system (G/L/L/S), 48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 11. - 13. März 2015, Weimar.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Continuous reaction process for producing cyclohexene by the selective hydrogenation of benzene, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, 1. - 6. Juni 2014, Kyoto, Japan.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Continuous reaction process for producing cyclohexene by the selective hydrogenation of benzene, 47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 12. - 14. März 2014, Weimar.

F. Schwab, H. Spod, D. Türks, M. Lucas, P. Claus, Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen an La_2O_3 -ZnO-geträgerten Rutheniumkatalysatoren, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. - 15. März 2013, Weimar.

H. Spod, M. Lucas, P. Claus, Kinetische Untersuchungen der heterogen katalysierten Selektivhydrierung von Benzol zu Cyclohexen in Gegenwart von NaDCA, 46. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, 13. - 15. März 2013, Weimar.

Diese Arbeit wurde unter Leitung von Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus sowie in Kooperation mit der BASF SE (Hydrogenation and Amination Catalysts, Herrn Dr. Thomas Heidemann) in der Zeit vom 1. Februar 2013 bis 31. August 2016 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Danksagung

Zuerst bedanke ich mich bei meinem Doktorvater Peter Claus für die Möglichkeit in seinem Arbeitskreis promovieren zu können sowie für die interessanten und anregenden Gespräche.

Weiterer Dank gilt dem Kooperationspartner, der BASF SE. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Bernd Bastian Schaack, Frau Dr. Barbara Wucher, Frau Dr. Regine Bebensee sowie Herrn Dr. Thomas Heidemann für die kooperative Zusammenarbeit und für die angenehme Atmosphäre während der zahlreichen Projekttreffen.

Ich bedanke mich ebenfalls bei dem ganzen Arbeitskreis Claus für die schöne Zeit und stets freundschaftliche Atmosphäre, wobei ein ganz besonderer Dank an Martin Lucas geht.

Da einige Charakterisierungen ohne helfende Hände nicht möglich gewesen wären, danke ich Frau Dr. Kathrin Hofmann für die XRD-Untersuchungen, Herrn Dr. Jörg Radnik vom LIKAT und Sabine Hirth von der BASF SE für XPS-Messungen sowie Herrn Dr. Jörg Engstler für die TGA-MS und FTIR-Aufnahmen. Weiterer Dank gilt der Werkstatt des Fachbereichs Chemie, die stets alles Mögliche unternommen hat, um meine Ideen und Zeichnungen entsprechend umzusetzen.

Weiter danke ich allen Masterstudenten (Axel Schüßler, M.Sc.) und Praktikanten (Katharina Jeschonek B.Sc., Sebastian Wilhelm M.Sc., Svenja Wesp M.Sc. sowie Tobias Bug M.Sc.) für ihre Mithilfe und anregenden Gespräche während der gemeinsamen Zeit.

Abstract

Introduction

Sustainable economic in the production of industrial products has attracted much attention in the past decades. For a better comparison respectively to green processes, a standard set of 12 principles has emerged that can be used to assess any process.^[1] It is not possible to implement all 12 principles but the principles help to improve existing industrial applications. The formation of adipic acid is based on a hydrogenation of benzene to cyclohexane, followed by an air oxidation of cyclohexane to a mixture of cyclohexanone and cyclohexanol at low conversions of 4 to 8 %. Disadvantages of this route are the by-products such as alcohols, aldehydes or ketones because the treatment of these during the oxidation step is very expensive. In addition, an oxidation via peroxides is realized which is essentially associated with explosion risk.^[2] Alternative to these routes, a selective hydrogenation of benzene to cyclohexene and a hydration over H-ZSM5 zeolites to cyclohexanol is possible. With respect to the 12 principles, this route is much attracted because of its simplicity and atomic economy. A key step in the technical development is the formation of cyclohexene based on benzene because the formation of cyclohexene is thermodynamically not preferred (formation of cyclohexene: -23 kJ/mol, formation of cyclohexane: -98 kJ/mol). Therefore, a formation of cyclohexene in high yields requires a complex four-phase system (g/l/l/s) consisting of hydrogen (g), an organic (l) and aqueous phase (l) and a solid Ru-catalyst (s), see Figure 1.^[3]

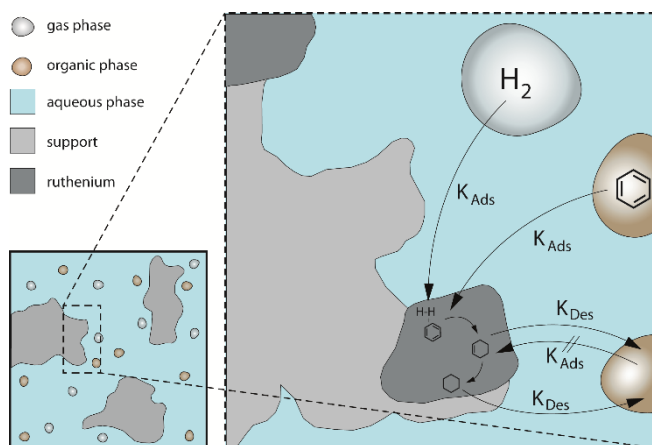


Figure 1. Complex four-phase system of the selective benzene hydrogenation.^[3]

Results

An optimization of the selective benzene hydrogenation using a statistical software (Design of Experiments) shows the influence of different parameters (temperature, pressure, loading of Ru, mass of catalyst and mass of NaDCA) in only a few batch experiments. Therefore, using a small quantity of

ruthenium nanoparticles impregnated on a binary oxide ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) without further additives (organic or inorganic) shows yields of cyclohexene up to 29 %, see Figure 2.^[4]

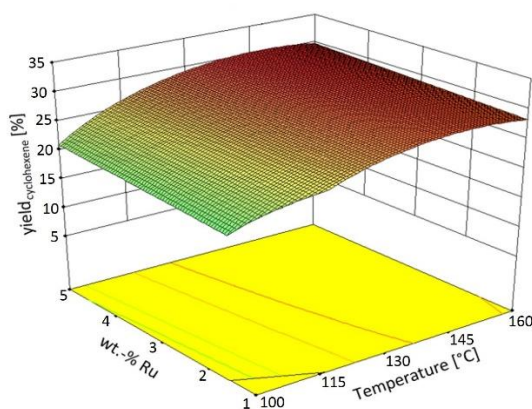


Figure 2. Yield of cyclohexene versus wt.% of ruthenium and temperature, optimized by a statistical software (DoE).

Further investigations for this catalyst lead to a yield of cyclohexene up to 35 % and starting selectivities of 80 % at conversions of 20 %. Following this, the knowledge of the catalyst system (different characterizations were made before and after the reaction) was transferred to a self-designed continuous laboratory process for the selective hydrogenation reaction.^[5-7]

The second step in the process, the hydration of cyclohexene to cyclohexanol, was optimized as well, using a zeolite (H-ZSM5) as catalyst. This zeolite was characterized by pyridine-DRIFTS, NH_3 -TPD and XRD getting the specific characteristics of the material.



Inhaltsverzeichnis

Veröffentlichungen	iii
Abstract	vii
Inhaltsverzeichnis	x
1..... Einleitung	1
2..... Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1 Darstellung von Benzol	3
2.2 Benzol und seine Folgeprodukte	3
2.3 Anlagenkonzept nach <i>Asahi Chemical Co. Ltd.</i>	5
2.4 Selektive Benzolhydrierung	7
2.4.1 Katalysator- und Reaktionsmodifizier	9
2.4.2 Selektive Benzolhydrierung im diskontinuierlichen Betrieb	13
2.4.3 Selektive Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb	18
2.5 Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol	19
2.5.1 Reaktionssystem der Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen	19
2.5.2 H-ZSM5 als Katalysator	25
2.5.3 Reaktivdestillation von Cyclohexen	26
2.6 Verwendung der statistischen Versuchsplanung – Design of Experiments	28
2.7 Heterogen katalysierte Mehrphasenreaktionen	29
2.7.1 Stofftransportlimitierungen	30
3..... Aufgabenstellung	32
4..... Experimenteller Teil	33
4.1 Chemikalien und Gase	33
4.2 Präparation der Katalysatoren – selektive Benzolhydrierung	33
4.3 Präparation der Katalysatoren – Hydratisierung von Cyclohexen	34
4.4 Charakterisierung der Katalysatoren	35
4.5 Selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen	37
4.6 Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol	38

4.7	Analytik	39
4.7.1	Selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen	39
4.7.2	Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol	42
5.....	Ergebnisse und Diskussion	44
5.1	Das Katalysatorsystem Ru/La ₂ O ₃ -ZnO im diskontinuierlichen Betrieb	44
5.1.1	Einfluss der Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials La ₂ O ₃ -ZnO	44
5.1.2	Parameteroptimierung mittels statistischer Versuchsplanung	47
5.1.3	Das Katalysatorsystem 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO – Reaktionstechnische Einflüsse	56
5.1.4	Das Katalysatorsystem 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO – Präparative Einflüsse	64
5.1.5	Recyclingversuche von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO im diskontinuierlichen Betrieb	74
5.1.6	Lösungsansätze zur Optimierung von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	78
5.2	Das Katalysatorsystem 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO im kontinuierlichen Betrieb	84
5.2.1	Reaktordesign	84
5.2.2	Experimente der kontinuierlichen Reaktionsführung	87
5.2.3	Langzeituntersuchung	92
5.3	Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol	95
5.3.1	Katalysatorscreening	95
5.3.2	H-ZSM5 als Katalysator	96
5.4	Bildung von Cyclohexanol aus dem Reaktionsgemisch der selektiven Hydrierung	102
6.....	Zusammenfassung	103
7.....	Literatur	106
8.....	Anhang	112
8.1	Abkürzungsverzeichnis	112
8.2	Chemikalien	114
8.3	Physikalische Daten	115
8.4	Fließbilder	116
8.5	Zusätzliche Charakterisierungen	116
8.6	Zusätzliche Graphen	122

8.7	Experimentelle Daten	123
8.7.1	Versuche der diskontinuierlichen Benzolhydrierung	123
8.7.2	Versuche der kontinuierlichen Benzolhydrierung	155
8.7.3	Versuche zur Hydratisierung von Cyclohexen	163
 9..... Abbildungsverzeichnis		165
 10 .. Tabellenverzeichnis		172
 11 .. Lebenslauf		178

1 Einleitung

Auf Grund der Verknappung fossiler Rohstoffe gilt es als eine der Hauptaufgaben der chemischen Industrie, diese äußerst effizient einzusetzen. Die Verfahrensoptimierung bereits vorhandener Prozesse stellt dabei eine von zahlreichen Möglichkeiten dar, diese ökonomischer einzusetzen. Bei einigen Prozessen ist es sogar durchaus sinnvoll, durch den Einsatz nachwachsender Rohstoffe gänzlich auf fossile Rohstoffe zu verzichten. Wann der richtige Zeitpunkt für eine Optimierung oder Ablöse des vorhandenen Prozesses ist, lässt sich nicht immer eindeutig feststellen, da der Prozesslebenszyklus von einer Vielzahl an Parametern beeinflusst wird. Neben den chemischen und physikalischen Grundlagen spielen die Wertschöpfungskette, die Kundenanforderung sowie der Wettbewerb in entscheidendem Maße eine Rolle.^[8] Abbildung 1 stellt die Motivation für eine Verfahrensentwicklung oder -optimierung dar.

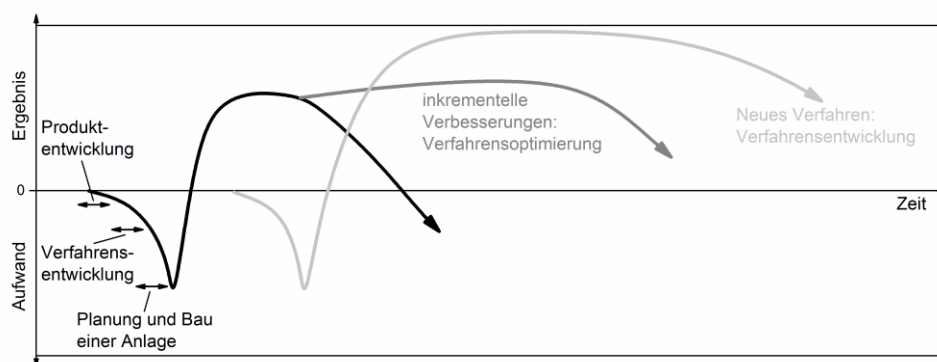


Abbildung 1: Motivation für eine Verfahrensentwicklung oder -optimierung.^[8]

Um chemische Prozesse nachhaltiger zu gestalten werden im Rahmen der grünen Chemie zwölf Prinzipien genannt, mit denen jedes Verfahren hinsichtlich unterschiedlicher Faktoren bewertet werden kann.^[1] Die wichtigsten Prinzipien sind möglichst wenig Abfall zu erzeugen, die durchzuführenden Reaktionsschritte zu minimieren, die Benutzung eines Katalysators (möglichst wenig Aktivkomponente) sowie sichere Syntheserouten anzuwenden.

Die bisherige Route zur Bildung von Adipinsäure basiert auf der Totalhydrierung von Benzol zu Cyclohexan an Nickel- oder Platinkatalysatoren und dessen anschließender Oxidation bei sehr geringen Umsätzen (5 bis 7 %) zu einem Produktgemisch aus Cyclohexanol und Cyclohexanon, dem sogenannten KA-Öl. Dieses wird durch eine weitere Oxidation unter Verwendung von Kupfer- oder Vanadiumkatalysatoren zur freien Adipinsäure umgesetzt. Der stöchiometrische Einsatz von Wasserstoff bei der Hydrierung von Benzol, die geringe Selektivität der Oxidation von Cyclohexan sowie das hohe Explosionsrisiko während letzterer Reaktion lassen den Prozess nicht in Einklang mit den zwölf

Prinzipien der grünen Chemie bringen und somit eine Verfahrensoptimierung zu.

Abbildung 2 stellt neben dem bisherigen Verfahrensschema zur Bildung von Adipinsäure (rot) eine alternative und ökonomisch wertvollere Route über die Bildung von Cyclohexen (grün) dar. Hierbei ermöglicht die Verwendung geträgerter Rutheniumkatalysatoren eine Bildung von Cyclohexen, welches in einem weiteren Prozessschritt direkt unter Benutzung azider Katalysatoren und Wasser als Reaktionsmedium, mit einer Selektivität von 100 %, zum gewünschten Cyclohexanol umgesetzt werden kann. Vorteil dieser Reaktionsführung ist neben der erhöhten Sicherheit, auf Grund des Verzichtes von Sauerstoff als Oxidationsreagenz, eine nahezu 100 %ige Nutzung aller Wertprodukte sowie eine Einsparung an Wasserstoff von bis zu 33 %.^[2]

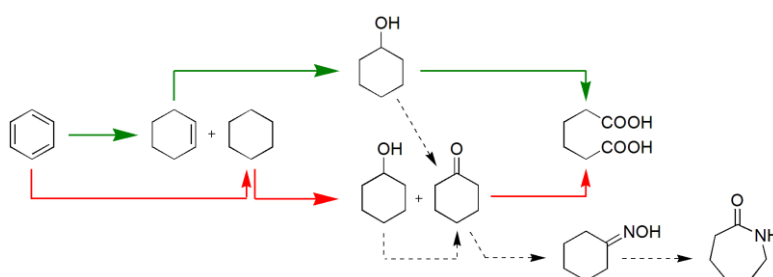


Abbildung 2: Bisher verwendete Route (rot) sowie die optimierte Verfahrensrouten zur Bildung von Adipinsäure (grün). Alternativ wird die Reaktionsroute zur Bildung von ε-Caprolactam als gestrichelte Linie dargestellt.

Die zuvor genannten Punkte geben Anlass genug, die Bildung von Cyclohexanol über das Intermediat Cyclohexen genauer zu untersuchen.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Darstellung von Benzol

In den modernen chemischen Industrieprozessen wird Benzol vor allem als Ausgangsstoff für wichtige Endprodukte wie Kunst- und Farbstoffe oder Reinigungsmittel verwendet. Die jährliche Produktion betrug 2012 rund 57 Millionen t/a und beruhte in den westlichen Ländern hauptsächlich auf zwei Prozessen: Zum einem auf dem Cracken und andererseits dem Reforming von Naphtha.^[9-10]

Beim Cracken von Naphtha oder Gasöl wird dieses unter hohen Temperaturen in kleinere Moleküle aufgespalten, wobei gasförmige Produkte, meist C1- bis C4- sowie flüssige Produkte mit C5+-Bausteinen entstehen, die bereits Benzolanteile von 40 - 45 % beinhalten. Eine weitere Möglichkeit, welche jedoch zu erheblich geringeren Anteilen an Benzol führt, beruht auf dem weiteren Cracken von C2- bis C4-Paraffinen, wobei Benzol über die Ringkondensation gewonnen wird. Abhängig vom eingesetzten Rohstoffverhältnis (Gas zu Flüssig) und der Höhe der vorherrschenden Temperatur lassen sich verschiedene Anteile an Benzol einstellen. Auf Grund der stabilen Ringstruktur des Benzols findet man mit steigender Temperatur einen größeren Anteil dessen im Raffinat vor.

Alternativ zum Cracken wird beim Reforming schweres Naphtha cyclisiert und isomerisiert. Die Bildung von Aromaten erfolgt hierbei durch eine Dehydrierungsreaktion der entsprechenden Cycloalkane, wobei der Anteil an Benzol im Raffinat etwa 5 - 15 % entspricht.

Bevorzugt in den östlichen Ländern erfolgt die Gewinnung von Benzol über eine Steinkohlen-Verkokung. Hierbei wird die abgebaute Steinkohle bei sehr hohen Temperaturen (1000 - 1400 °C) im sogenannten Verkokungsprozess gespalten, depolymerisiert und umgelagert. Die Aromatengewinnung erfolgt im Anschluss daran in einer nachgeschalteten Gaswäsche aus dem entstandenen Kokereigas.^[11]

2.2 Benzol und seine Folgeprodukte

Die wichtigsten Folgeprodukte des Benzols sind in Abbildung 3 dargestellt. Benzol dient in der industriellen Chemie als wichtigster Baustein für verschiedenste aromatische Zwischenprodukte sowie für die Gruppe der cycloaliphatischen Verbindungen. Der größte Anteil des gewonnenen Benzols führt zu Produkten wie Ethylbenzol (Styrol), Phenol (über den Cumol-Prozess), Nitrobenzol sowie Cyclohexan. Eine wirtschaftlich untergeordnete Rolle nehmen die Prozesse zur Bildung der Produkte wie Alkylbenzolen, Chlorbenzolen und Maleinsäureanhydrid ein.

Verwendung einer wässrigen Hydroxylammoniumsulfatlösung bei 85 °C zum Cyclohexanonoxim umgesetzt. Die dabei frei werdende Schwefelsäure muss unter ständiger Zufuhr von NH_3 neutralisiert werden, um den maximal zu erreichenden Umsatz bei einem pH-Wert von 7 zu erreichen. Die Bildung des ϵ -Caprolactams erfolgt anschließend über eine Beckmann-Umlagerung mittels H_2SO_4 , bei Temperaturen zwischen 90 - 120 °C.^[16]

Eine alternative, sichere und ökonomischere Syntheseroute zur Bildung der Adipinsäure und des ϵ -Caprolactams führt nicht über das Cyclohexan und dessen gefährlicher Oxidation, sondern über die selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen unter Verwendung von Rutheniumkatalysatoren und einer Hydratisierung des Produktgemisches unter Verwendung saurer Katalysatoren und Wasser zu Cyclohexanol. Vorteil dieser Route ist neben der Einsparung von einem Drittel Wasserstoff eine Minimierung der Bildung unerwünschter Nebenprodukte während der Oxidation zum Cyclohexanol, wodurch der Prozess in Summe sicherer und wirtschaftlicher wird. Die erste kommerzielle Umsetzung dieses Konzepts erfolgte durch die *Asahi Chemical Co. Ltd.* im Jahr 1990, wobei eine Anlage mit einer Kapazität von 60000 t/a betrieben wird.^[13, 17-20]

2.3 Anlagenkonzept nach *Asahi Chemical Co. Ltd.*

Abbildung 4 stellt das Anlagenkonzept von *Asahi Chemical Co. Ltd.* als schematisches Fließbild dar. Es handelt sich dabei um einen zweistufigen Prozess, welcher in die Sektionen Selektivhydrierung und Hydratisierung unterteilt werden kann. Hierbei wird jeder Reaktion eine Separation des Reaktionsgemisches nachgeschaltet, wobei die organische von der wässrigen Katalysatorsuspension abgetrennt und letztere in den Reaktionszyklus zurückgeführt wird.^[2, 21]

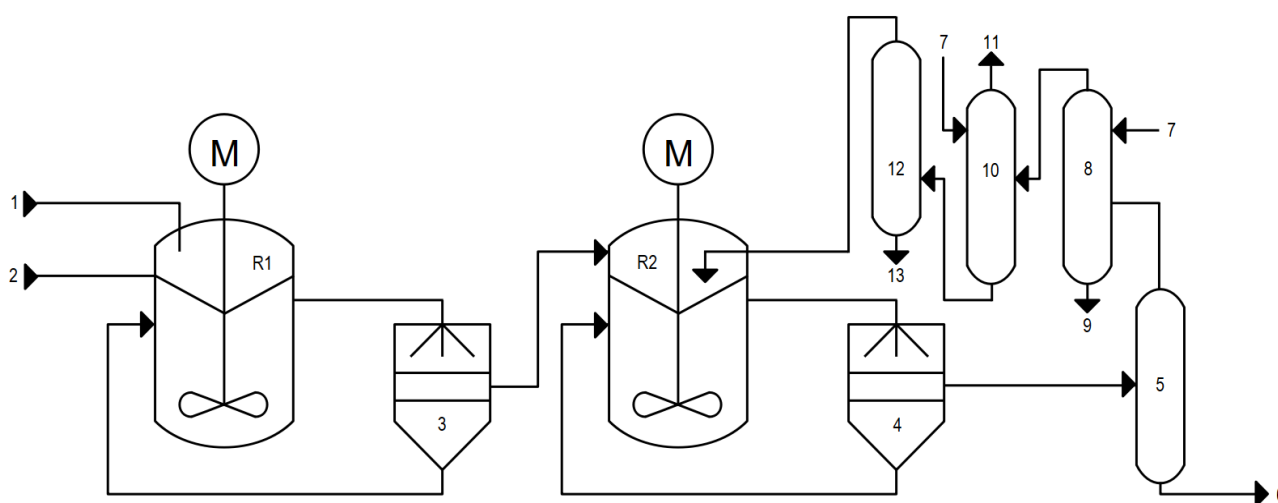


Abbildung 4: Anlagenkonzept zur Bildung von Cyclohexanol ausgehend von Benzol.^[13, 21] 1 Wasserstoff, 2 Benzol, 3 und 4 Separator, 5 Destillation, 6 Cyclohexanol, 7 Lösungsmittel, 8 Benzol-Extraktion, 9 Benzol-Lösungsmittelgemisch, 10 Rektifikation, 11 Cyclohexan, 12 Cyclohexengewinnung, 13 Lösungsmittelrückgewinnung, R1 Reaktor Hydrierung, R2 Reaktor Hydratisierung.

Für den ersten Reaktionsschritt werden von *Asahi Chemical Co. Ltd.* verschiedenste Reaktionskonzepte vorgeschlagen, jedoch nicht im Detail in der Literatur erläutert.^[19, 22-23] Dabei wird die Möglichkeit des Einsatzes von einem batchweisen Betrieb bis hin zu Festbett-Reaktoren diskutiert.^[17] Bekannt ist, dass ein ungetragener Rutheniumkatalysator in einer wässrigen Zinksalzlösung suspendiert wird und dabei Reaktionsbedingungen von 100 - 200 °C und 30 - 100 bar Wasserstoffdruck vorherrschen. Der Einsatz verschiedener Dispersionsmittel soll eine Agglomeration verhindern und dadurch die Stabilität des Katalysators verbessern. Somit können Ausbeuten über 60 % bei Selektivitäten um 70 % des gewünschten Zwischenprodukts Cyclohexen erreicht werden.^[20, 24]

Die Hydratisierung des organischen Reaktionsgemisches der ersten Prozessstufe erfolgt unter Verwendung des Zeolithen H-ZSM5 mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25. Die Verwendung von H-ZSM5 als Katalysator sowie Temperaturen zwischen 100 °C und 120 °C führen zu Cyclohexenumsätzen von 10 - 15 %, bei Selektivitäten über 98 %. Als Anforderung für die bestmögliche Performance des Katalysators wird ein optimales $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis benötigt. Denn ist das Verhältnis zu niedrig gewählt, überwiegen die hydrophilen Eigenschaften des Zeolithen so sehr, dass das Wasser zu stark an der Katalysatoroberfläche adsorbiert, eine Reaktion mit Cyclohexen verhindert und schließlich die Performance des Katalysators mindert.^[25-26]

Nach beendeter Reaktion erfolgt die Produktabtrennung durch eine einfache Separation der organischen von der wässrigen Phase und wird im Anschluss daran destillativ aufgetrennt.

2.4 Selektive Benzolhydrierung

Wie in Abschnitt 2.2 bereits erläutert, wird Benzol im industriellen Maßstab über eine Gasphasenreaktion über Nickel- oder Platinkatalysatoren zum Cyclohexan hydriert. Die freie Standard-Reaktionsenthalpie, wie in Abbildung 5 dargestellt sowie die hohe Reaktivität des Cyclohexens, auf Grund der C-C-Doppelbindung, führt nur bei Benzolumsätzen kleiner 1 % zu einer sehr geringen Bildung von Cyclohexen und ist dadurch fast zu vernachlässigen.

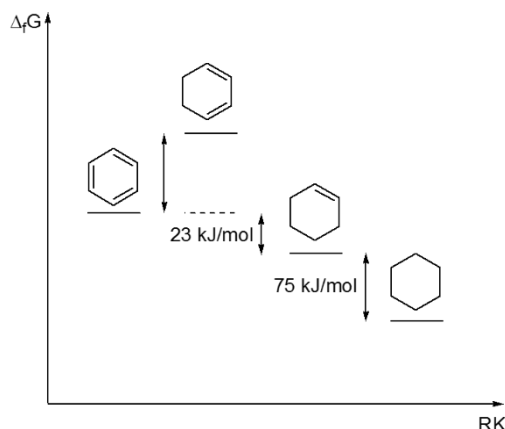


Abbildung 5: Enthalpie-Diagramm der Benzolhydrierung über die Zwischenprodukte Cyclohexadien, Cyclohexen bis zum Cyclohexan.^[27]

Der Wechsel von der Gasphasenhydrierung hin zur Flüssigphasenhydrierung des Benzols, unter Verwendung von Rutheniumkatalysatoren, führte erstmals zu Cyclohexenausbeuten von 0,1 %, bei einem Umsatz von 20 %, wie durch Hartog et al. gezeigt werden konnte.^[28] Der Durchbruch dieser Reaktionsführung gelang im Jahr 1968 unter Zuhilfenahme einer zweiten, flüssigen Alkohol-Phase^[29], was folglich zur Verwendung von Wasser als polarem Medium im Reaktionsgemisch führte.^[30] Resultierend daraus ergibt sich ein komplexes Vier-Phasensystem, bestehend aus einem festen Katalysator, zwei flüssigen Phasen (organische sowie wässrige Phase) und dem gasförmigen Wasserstoff, wie in Abbildung 6 dargestellt.

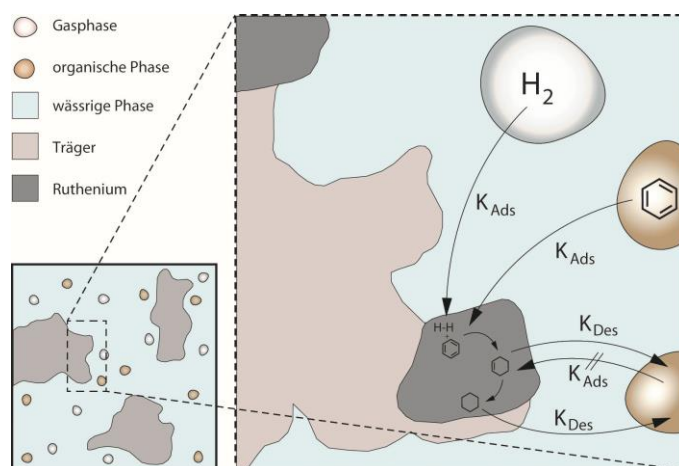


Abbildung 6: Komplexes Vier-Phasensystem bestehend aus Wasserstoff (H_2), Wasser, organischer Phase und einem festen Rutheniumkatalysator.^[3]

Die Selektivitätssteigerung zu Cyclohexen ist hierbei auf die Bildung einer Hydrathülle um den Katalysator zurückzuführen, welche eine Readsorption des gebildeten Cyclohexens durch die geringere Löslichkeit des Cyclohexens gegenüber dem Benzol in der wässrigen Phase (Faktor 6 bei 150 °C, 50 bar) unterdrückt. Eine hydrophilere Katalysatoroberfläche zu erzeugen und somit eine stabilere Hydrathülle um den Katalysator zu gewährleisten gilt als eine der größten Herausforderungen in der aktuellen Katalysatorforschung auf diesem Gebiet. Der gewünschte Effekt wird meist unter Verwendung großer Mengen verschiedener Reaktionsmodifizier (meist $ZnSO_4$ und $NaOH$) erzeugt, welche auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren und die Oberfläche des Katalysators dadurch hydrophiler gestaltet.

Mechanismus

Die Bildung von Cyclohexen setzt eine stufenweise Hydrierung von Benzol (Benzol - Cyclohexadien - Cyclohexen und weiter zum unerwünschten Cyclohexan) voraus, wobei Cyclohexadien angesichts seiner hohen Reaktivität nicht im Produktspektrum gefunden wird. Die Tatsache, dass bereits bei sehr geringen Umsätzen Cyclohexan nachgewiesen werden kann, schließt eine Parallelreaktion (Abbildung 7) vom Benzol direkt zum Cyclohexan nicht aus.^[31]

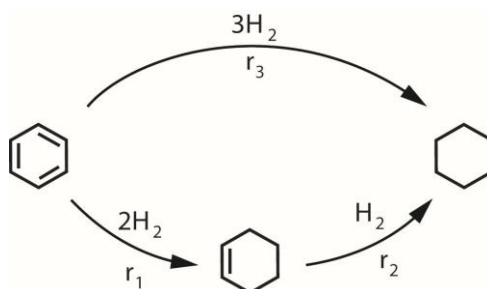


Abbildung 7: Mögliche Reaktionspfade der Hydrierung von Benzol. r_1+r_2 : Stufenweise Hydrierung, r_3 : Mögliche Parallelreaktion.

Die Möglichkeit verschiedener Reaktionspfade (Abbildung 7) versucht man in der Literatur durch zwei unterschiedliche Mechanismen zu erklären (Abbildung 8). Ausgang beider Mechanismen ist die planare Adsorption von Benzol als π -Komplex auf der Katalysatoroberfläche.

Die Bildung des Cyclohexens wird durch eine schrittweise Hydrierung von Benzol über einen Horiuti-Polanyi-Mechanismus beschrieben.^[32] Hierzu muss das planar gebundene Benzolmolekül eine σ -Bindung eingehen, so dass im Folgenden zwei dissoziativ-gebundene Wasserstoffmoleküle sukzessiv an die Doppelbindung addieren. Gebildetes Cyclohexen kann von der Oberfläche desorbieren oder durch eine erneute Adsorption weiter zum unerwünschten Cyclohexan hydriert werden.

Alternativ zur schrittweisen Hydrierung wird ein Mechanismus postuliert, welcher eine direkte Hydrierung des Benzols zum Cyclohexan über eine van-der-Waals-Bindung vorsieht, was der Parallelreaktion (Abbildung 7, r_3) entspricht.^[33]

Um hohe Cyclohexenselektivitäten zu erhalten, muss die direkte Hydrierung (r_3) sowie die Folgehydrierung (r_2) zum unerwünschten Cyclohexan unterbunden werden.

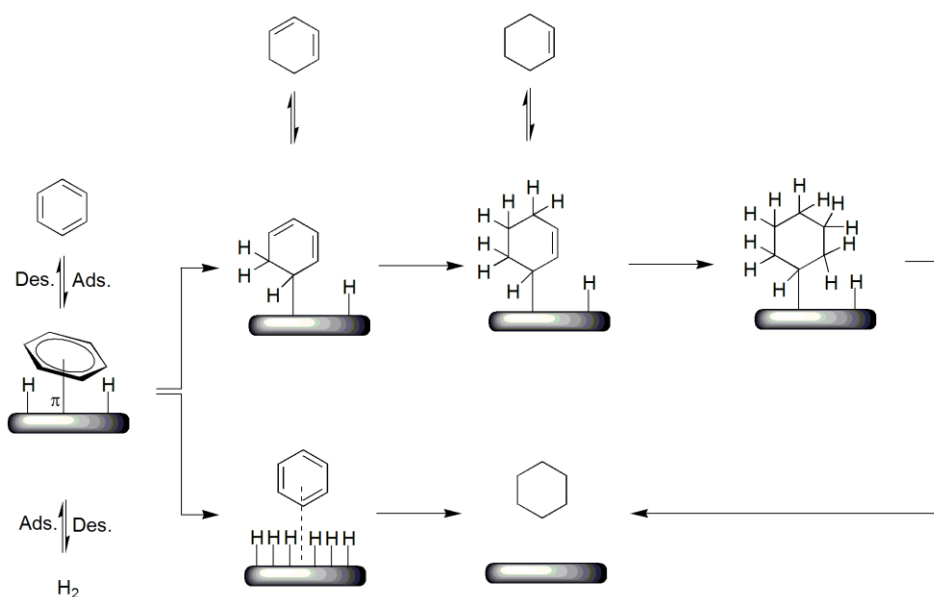


Abbildung 8: Vorgeschlagener Mechanismus zur schrittweisen Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen nach Horiuti und Polanyi.^[33]

2.4.1 Katalysator- und Reaktionsmodifizier

Die in Abschnitt 2.4 beschriebene Hydrathülle um den verwendeten Katalysator gilt als Hauptursache für eine erfolgreiche Bildung von Cyclohexen und der Unterdrückung der Reaktionspfade r_2 und r_3 (Abbildung 7). Im folgenden Abschnitt wird auf Basis von Rutheniumkatalysatoren der Einsatz unterschiedlicher Trägermaterialien sowie Reaktionsmodifizier diskutiert, welche auf Grund der teils besseren hydrophilen Eigenschaften zur Steigerung der Selektivität von Cyclohexen beitragen sollen.

Trägermaterialien

Die Selektivitätssteigerung zu Cyclohexen mittels geträgerter Rutheniumkatalysatoren wird meist auf die hydrophilen Eigenschaften der eingesetzten Trägermaterialien zurückgeführt. Ebenfalls spielen Metall-Träger-Wechselwirkungen oder gar die spezifische Oberfläche der Materialien, bei gleichen Metalloxeigenschaften, eine wichtige Rolle.^[34] Die am häufigsten verwendeten Trägermaterialien sind ZrO_2 ^[35-46], Al_2O_3 ^[34-35, 37, 47-54] sowie SiO_2 ^[55-60].

Auf Grund der verschiedenen kristallinen Strukturen des ZrO_2 (amorph, monoklin und tetragonal) sowie der Anwesenheit saurer Zentren auf tetragonalem ZrO_2 , ergibt sich eine große Vielfalt an Variationsmöglichkeiten. Die Tatsache, dass ZrO_2 bereits erfolgreich als Dispersionsmittel bei ungeträgerten Rutheniumkatalysatoren (verhindert eine Agglomeration von Ruthenium) eingesetzt wird, hat große Bemühungen entstehen lassen einen auf ZrO_2 geträgerten Katalysator herzustellen.^[46]

Beim Vergleich zwischen Al_2O_3 und SiO_2 als Trägermaterial wird eine größere elektronische Wechselwirkung zwischen Ruthenium und Al_2O_3 als bei Ruthenium und SiO_2 beobachtet. Die höhere Selektivität zum Cyclohexen wird mit der schwächeren Adsorption des Cyclohexens an den auf Al_2O_3 geträgerten Rutheniumpartikeln erklärt, wodurch eine leichtere Desorption dessen von der aktiven Oberfläche ermöglicht wird.^[61]

In der Literatur finden weiterhin noch La_2O_3 ^[17, 62-63], TiO_2 ^[35-37, 58, 64] und verschiedene binäre Oxide^[3, 65-67] Einsatz als Trägermaterialien. Wie durch Mitsui et al. beschrieben kann Lanthanoxid auf Grund seiner Stabilität unter den gegebenen Reaktionsbedingungen sowie der guten Verfügbarkeit als Trägermaterial von besonderem Interesse sein.^[17] Als weiterer Vorteil wird beschrieben, dass keine Korrosion des Reaktors unter Verwendung von La_2O_3 eintritt.

Ebenfalls genannt werden CeO_2 ^[53, 68-69], MCM-41^[67, 70-71], SBA-15^[72-74] und Bentonit^[75-76]. Auf Grund der geringen Katalysatorperformance und daher nur noch vereinzelt beschrieben werden Metalloxide wie Fe_2O_3 ^[36], Yb_2O_3 ^[36], Nb_2O_3 ^[34], MgO ^[37] oder polymere Träger^[77]. Auch Kohlenstoff^[78], TNS^[79], Monolithe^[80] und HAP^[81] wurden in der Literatur als Trägermaterialien unter Verwendung von Ruthenium als Aktivkomponente für die selektive Benzolhydrierung eingesetzt.

Anorganische Additive als Reaktionsmodifizier

Die am häufigsten in der Literatur verwendeten anorganischen Additive sind ZnSO_4 und NaOH . Der positive Effekt von ZnSO_4 auf die Selektivität von Cyclohexen wird durch drei Faktoren beschrieben: 1. durch Adsorption von Zn^{2+} auf der Katalysatoroberfläche kommt es zu einer Hydrophiliesteigerung^[56, 82-83], 2. ZnSO_4 fördert die Cycloolefindesorption durch Bildung von Cycloolefin/ Zn^{2+} -Addukten in der wässrigen Phase^[24] und 3. chemisorbierte Zn^{2+} -Ionen interagieren mit aktiven Rutheniumzentren und verändern die Aktivität dieser zugunsten der selektiven Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen^[84-85].

Es wird angenommen, dass die Verwendung von NaOH als Additiv ebenfalls zu einer Adsorption von OH⁻ als auch von Na⁺ auf der Katalysatoroberfläche führt. Die Adsorption durch Hydroxid-Anionen auf dieser soll der Erhöhung der hydrophilen Eigenschaften dienen, wobei der positive Effekt durch eine Adsorption von Na⁺ bisher noch nicht belegt werden konnte.^[86]

Problem einer Vielzahl von Additiven ist, dass sie in großen Mengen der Reaktion zugefügt werden müssen, was einerseits in nachfolgenden Prozessschritten zu einem größeren Trennaufwand und zum anderen zur schnelleren Korrosion des Reaktors führt. Die dabei eingesetzte Menge an Additiv (ZnSO₄ oder NaOH) beträgt das rund 50-fache bezogen auf die eingesetzte Rutheniummenge und lassen einen Prozess (zusätzliche Apparate zur Trennung von Nöten) dadurch in Summe unökonomischer werden.^[27]

Neben den zwei bekanntesten Vertretern anorganischer Reaktionsmodifizier wird der Einsatz verschiedener Metalloxide wie SiO₂, Al₂O₃, HfO₂ oder ZrO₂ in der Literatur beschrieben, welche als Dispergiermittel sowie zur Stabilisation der feinen Katalysatorpartikel dienen. Dies soll vor allem zu einer längeren Standzeit des Katalysators führen.^[20]

Wu et al.^[64] haben den Einsatz einer Kombination aus ZnO und NaOH als Additiv beschrieben. Dabei wird davon ausgegangen, dass es zu einer Bildung von Zinkat (Na₂Zn(OH)₄) auf der Katalysatoroberfläche kommt, was die Hydrophilie des Katalysators steigert und eine weitere Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan unterdrücken soll.

Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmodifizier

Silveira et al.^[87] untersuchten den Einsatz verschiedener ionischer Flüssigkeiten ([BMI][Pf₆], [BMI][BF₄], [BMI][CF₃SO₃]) als Lösungsmittel, wobei maximale Selektivitäten zu Cyclohexen von 34 %, bei einem Benzolumsatz von 2 % erreicht werden konnten. Schwab et al.^[52, 88] hingegen untersuchten den Einsatz verschiedener ionischer Flüssigkeiten ([BPyr][BF₄], [BMPL][OTf], [MMIM][MeHPO₃], [BMIM][BF₄], [BMIM][OAc], [BMIM][DCA], [B3MPyr][DCA], [BMPL][DCA]) als Ersatz anorganischer Additive. Hierbei konnten unter Verwendung eines geträgerten Rutheniumkatalysators (Ru/Al₂O₃) und minimaler Mengen der ionischen Flüssigkeit [B3MPyr][DCA] (im ppm Bereich) Anfangsselektivitäten von 55 % erzielt werden. Detaillierte Untersuchungen auf DCA-basierten ionischen Flüssigkeiten ([B3MPyr][DCA], [BMPL][DCA], [BMIM][DCA]) und unter Verwendung eines Ru/La₂O₃ Katalysators lieferten die Erkenntnis, dass das Anion DCA⁻ für die Selektivitätssteigerung (70 % Anfangsselektivität) verantwortlich ist. XPS-Untersuchungen des Ausbaurkatalysators zeigten, dass es durch eine Adsorption des Anions auf den aktiven Ru-Partikeln des Katalysators zu einer selektiven Vergiftung dessen kommt.^[63] Folglich konnten die gleichen Ergebnisse unter Verwendung des günstigeren Salzes NaDCA erreicht werden.

Xue et al.^[89] untersuchten 2012 den Einsatz eines Ru-[BMIM][BF₄] Katalysators und erreichten damit eine maximale Ausbeute von 14 %.

Organische Additive als Lösungsvermittler

Eine weitere Möglichkeit die Selektivität zum Cyclohexen zu steigern stellt der Einsatz verschiedener, in Wasser löslicher, organischer Additive dar.^[49-50, 53-54, 59, 90-91] Die Idee hinter diesem Ansatz ist eine Erhöhung der Löslichkeit von Benzol sowie die Stabilisierung von gebildetem Cyclohexen in der wässrigen Phase, was in Summe zur Erhöhung der Selektivität von Cyclohexen führen soll. Hierbei kommen Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1,3-Propandiol, Ethylenglykol, Glycerol, Monoethylenglykol, Polyvinylalkohol, Mannitol, PEG-400, PEG-6000, PEG-10000 und PEG-20000 und Säuren wie Essigsäure sowie die Mischung aus Ethanolamin und Borsäure oder Triacetin zur Verwendung. Ebenfalls diskutiert wird der Einsatz verschiedener Amine wie Ethanolamin, Diethanolamin, Glycin, Alanin, Diphenylamine, Triethylamin, Ethylendiamin, Diethylamin oder N-Methyl-2-pyrrolidone.

Mazzieri et al.^[49] führen den selektivitätssteigernden Effekt von Methanol darauf zurück, dass dieses auf den aktivsten, für die Hydrierung zuständigen Rutheniumzentren adsorbiert und die Selektivität dadurch positiv beeinflusst wird. Weitere Forschungen auf dem Gebiet führten zur Erkenntnis, dass die Kombination eines Alkohols, speziell des PEG-10000 und ZnSO_4 zur erhöhten Zn^{2+} -Chemisorption auf der Katalysatoroberfläche führt. Die Bildung von Cyclohexen-PEG-10000-Addukten unterstützt hierbei die Stabilisation des gebildeten Cyclohexens in der wässrigen Phase über Wasserstoffbrückenbindungen und fördert so die Desorption von der Katalysatoroberfläche.^[91]

Eine alternative Theorie zur Erhöhung der Selektivität durch Verwendung geeigneter, flüssiger Additive wird von Fan et al.^[50] beschrieben. Durch die Adsorption des zusätzlichen Lösungsmittels kommt es zu einer Elektronendichteerhöhung am Aktivzentrum, wodurch das gebildete Cyclohexen leichter von der Katalysatoroberfläche desorbieren kann.

Bor

Die Reduktion des verwendeten Rutheniumprecursors durch NaBH_4 oder KBH_4 ermöglicht eine zusätzliche Einbringung von Bor als Aktivmetall neben Ruthenium und kann zu einer erhöhten Aktivität des Katalysators sowie zu einer höheren Ausbeute an Cyclohexen führen.^[39, 41, 51, 79, 92] Hierbei hat man beobachtet, dass es sich um elementares sowie oxidisches Bor auf der Katalysatoroberfläche handelt und dieses die Dispersität des Rutheniums erhöht. Weiter wirkt sich das Bor positiv auf die Hydrophilie des Katalysators aus, wobei ein Elektronenübertrag des elektronenreichen Bors auf das Ruthenium erfolgt. Das so entstandene Elektronendefizit auf der Katalysatoroberfläche begünstigt die Aufnahme des freien Elektronenpaares vom Sauerstoffatom des Wassers und folglich die Adsorption auf dieser.

Zhou et al.^[45] untersuchte den Einfluss von Bor neben ZrO_2 als Trägermaterial, um die aziden Eigenschaften des Trägers gezielt zu beeinflussen. Sie fanden heraus, dass die Azidität des Trägermaterials in einem direkten Verhältnis zu den verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 sowie r_2+r_3 steht (siehe Abbildung 7, Seite 8) und die Ausbeute an Cyclohexen in Abhängigkeit der Azidität ein Maximum durchläuft, ähnlich einem Vulkan-Plot.

DFT-Untersuchungen

Erste DFT-Untersuchungen (Dichtefunktionaltheorie) an Ru(0001)-Oberflächen bestätigten die in der Literatur postulierte Annahme eines schrittweisen Mechanismus zur Bildung von Cyclohexen.^[93] Weitere Berechnungen führten die höhere Ausbeute an Cyclohexen unter Verwendung von Zn-Ru(0001)-Oberflächen im Gegensatz zu Ru(0001)-Oberflächen einerseits auf eine Passivierung der Aktivzentren sowie andererseits auf eine erhöhte Aktivierungsenergie der Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan zurück.^[42, 94-95] Weiter wurde die Desorption von Cyclohexen an einer Zn-Ru(0001)-Metalllegierung zugunsten einer weiteren Selektivitätssteigerung begünstigt. Fan et al. berechneten den Einfluss niedriger und hoher Wasserstoffbedeckungsgrade auf der Katalysatoroberfläche. Die erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Bedeckungen ist auf die Absenkung der Adsorptionsbarriere aller teilnehmenden Edukte und Produkte zurückzuführen.^[95]

In einer Studie von Liu et al.^[74] wurde der Einfluss von CdSO₄ und ZnSO₄ als Reaktionsmodifizier untersucht. Es hat sich herausgestellt, dass CdSO₄ die Adsorption von Cyclohexen unterdrückt, ZnSO₄ hingegen hauptsächlich die Aufgabe hat, gebildetes Cyclohexen in der flüssigen Phase zu stabilisieren. Resultierend daraus wird eine beschleunigte Desorption von Cyclohexen beobachtet und eine Readsorption des Intermediates auf der Katalysatoroberfläche verhindert, wodurch eine Erklärung für die erhöhte Ausbeute an Cyclohexen geliefert wird.

2.4.2 Selektive Benzolhydrierung im diskontinuierlichen Betrieb

Im kommenden Abschnitt werden die verschiedenen, in der Literatur verwendeten Katalysatorsysteme übersichtlich dargestellt. Diese lassen sich in drei Kategorien zusammenfassen: 1. Metallische Rutheniumkatalysatoren unter Verwendung von Additiven neben Wasser (Abbildung 9), 2. geträgerte Ru-Katalysatoren unter Verwendung von Additiven (Abbildung 10) und 3. geträgerte Ru-Katalysatoren, welche gänzlich auf den Einsatz zusätzlicher Additive verzichten (Abbildung 11). Die Verwendung metallischer Rutheniumkatalysatoren führt zu den höchsten Ausbeuten (65 %, Tabelle 1) an Cyclohexen. Nachteil dieser Katalysatoren ist, dass sie nahezu ausschließlich aus Ruthenium bestehen und der Einsatz anorganischer Additive hierbei unumgänglich ist.

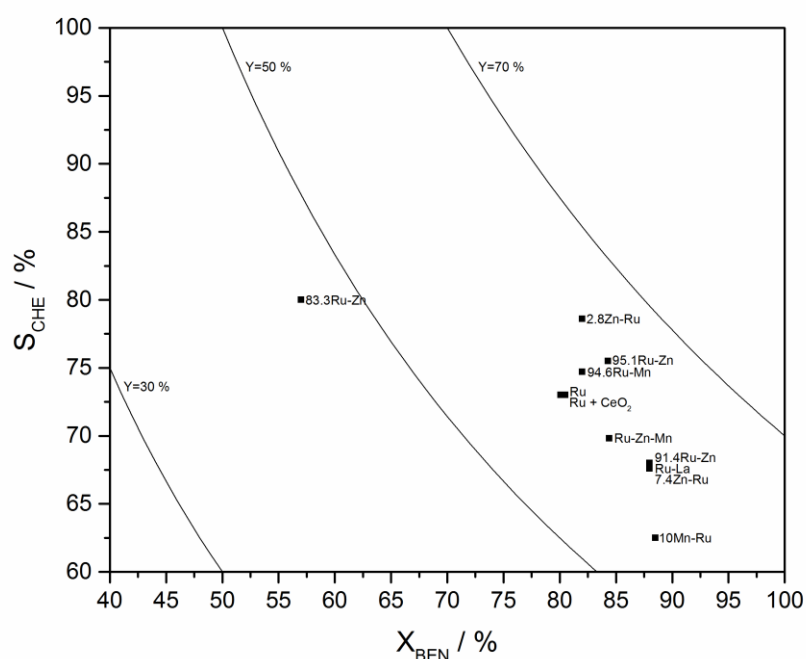


Abbildung 9: Selektivitäts-Umsatzdiagramm der in der Literatur verwendeten, metallischen Rutheniumkatalysatoren unter Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung.

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der in der Literatur verwendeten, metallischen Rutheniumkatalysatoren unter Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung.

Literatur	Katalysator	X [%]	S_{Ymax} [%]	Y_{max} [%]	Additiv	T [°C]	p [bar]
Nagahara et al. ^[24]	7,4Zn-Ru	88	68	60	ZrO ₂ +ZnSO ₄	150	50
Sun et al. ^[90]	4,9Zn-Ru	84	76	64	Diethanolamin+ZrO ₂ +ZnSO ₄	150	50
Sun et al. ^[96]	8,6Zn-Ru	84	70	59	ZrO ₂ +ZnSO ₄	150	50
Zhou et al. ^[86]	Ru-Zn-Mn	88	68	60	ZrO ₂ +ZnSO ₄	150	50
Sun et al. ^[69]	Ru	81	73	59	CeO ₂ +ZnSO ₄	150	50
Sun et al. ^[97]	5,4Mn-Ru	82	75	61	ZrO ₂ +ZnSO ₄	150	50
Sun et al. ^[98]	10Mn-Ru	89	63	55	ZnSO ₄	150	50
Sun et al. ^[99]	La-Ru	88	68	60	ZnSO ₄	150	50
Sun et al. ^[91]	2,8Zn-Ru	82	79	65	ZnSO ₄ +PEG-10000	150	50
Wang et al. ^[100]	6,7Zn-Ru	57	80	46	ZrO ₂ +ZnSO ₄	150	50

Trägermaterialien ermöglichen eine deutliche Verringerung der Masse an Ruthenium unter nahezu identischen, maximalen Ausbeuten an Cyclohexen. Die Ru-Beladungen variieren hierbei von 0,8 bis 18,4 Ma.-%. Unter dem Einsatz großer Mengen der zuvor genannten Additive (anorganische oder organische Additive, ionische Flüssigkeiten) können maximale Ausbeuten von 57 % (12Ru-La/SBA-15) erreicht werden.

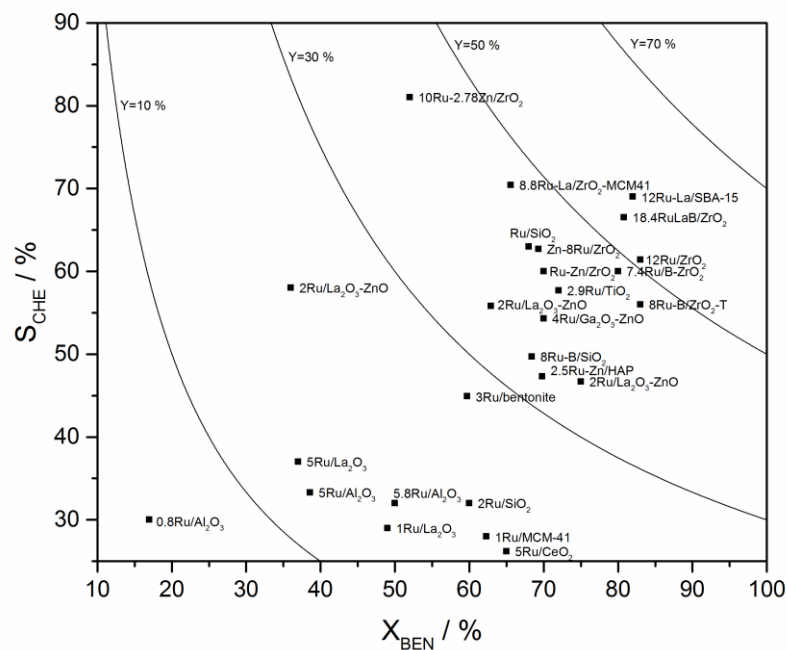


Abbildung 10: Selektivitäts-Umsatzdiagramm der in der Literatur verwendeten Trägerkatalysatoren unter Einsatz von verschiedenen Additiven in der selektiven Benzolhydrierung.

Tabelle 2: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der in der Literatur verwendeten Trägerkatalysatoren unter Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung.

Literatur	Katalysator	X [%]	S _{Ymax} [%]	Y _{max} [%]	Additiv	T [°C]	p [bar]
Suryawanshi et al. ^[48]	5Ru/Al ₂ O ₃	39	33	13	Monoethanolamin	160	24
Xie et al. ^[56]	8Ru-B/SiO ₂	69	50	35	ZnSO ₄	150	40
Hu et al. ^[65]	4Ru/Ga ₂ O ₃ -ZnO	70	54	38	NaOH	150	43
Hu et al. ^[65]	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	75	47	35	NaOH	150	43
Spinace et al. ^[59]	2Ru/SiO ₂	60	32	19	Ethylenglykol	150	50
Wang et al. ^[40]	Zn-8Ru/ZrO ₂	69	63	43	ZnSO ₄	145	43
Liu et al. ^[41]	18,4Ru-La-B/ZrO ₂	81	67	54	Zn(OH) ₂	140	45
Ning et al. ^[60]	Ru/SiO ₂	68	63	42	ZnSO ₄	140	60

Literatur	Katalysator	X [%]	S _{Ymax} [%]	Y _{max} [%]	Additiv	T [°C]	p [bar]
Zonetti et al. ^[68]	5Ru/CeO ₂	65	26	17	TiCl ₃	150	50
Yuan et al. ^[42]	Ru-Zn/ZrO ₂	70	60	42	ZnSO ₄	145	50
Liu et al. ^[73]	12Ru-La/SBA-15	82	69	57	ZnSO ₄ +CdSO ₄	140	50
Schwab et al. ^[52, 88]	0,8Ru/Al ₂ O ₃	17	30	5	[B3Mpyr][DCA]	100	20
Wang et al. ^[75]	3Ru/Bentonite	60	45	27	ZnSO ₄	150	40
Zhou et al. ^[43]	8Ru-B/ZrO ₂ -t	83	56	47	ZnSO ₄	140	40
Schwab et al. ^[63]	5Ru/La ₂ O ₃	37	37	14	NaDCA	100	20
Suppino et al. ^[53]	5,8Ru/Al ₂ O ₃	50	32	16	Monoethanolamin	-	-
Zhang et al. ^[81]	2,5Ru-Zn/HAP	70	47	33	NaOH	150	50
Zhou et al. ^[44]	12Ru/ZrO ₂	83	61	51	ZnSO ₄	140	50
Schwab et al. ^[101]	1Ru/La ₂ O ₃	49	29	14	NaDCA	100	20
Schwab et al. ^[101]	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	36	58	21	NaDCA	150	20
Zhou et al. ^[45]	7,4Ru/B-ZrO ₂	80	60	48	ZnSO ₄	140	40
Liao et al. ^[67]	8,8Ru-La/ZrO ₂ - MCM41	66	70	46	ZnSO ₄	150	40
Wu et al. ^[64]	2,9Ru/TiO ₂	72	58	42	ZnSO ₄	150	40
Zhang et al. ^[71]	1Ru/MCM41	62	28	18	ZnSO ₄	130	55
Yan et al. ^[46]	10Ru-2,78Zn/ZrO ₂	52	81	42	ZnSO ₄	150	50

Die in Hinblick auf die grüne Chemie nachhaltigsten Katalysatorsysteme verzichten gänzlich auf den Einsatz zusätzlicher Additive. Hierbei werden unter optimierten Bedingungen Ausbeuten bis 56 % (3Ru/ZnO-ZrO_x(OH)_y) erreicht, welche in Abbildung 11 dargestellt sind. Wesentliche Vorteile dieser Systeme sind die hiermit verbundene Abfallverringerung sowie die Minimierung des Phasenseparierungsaufwandes während eines möglichen, kontinuierlichen Prozesses. Weiter kann durch den Verzicht der meist basischen Additive eine Korrosion der Reaktormaterialien vermieden werden, was die Gesamtkosten eines Prozesses erheblich verringert.

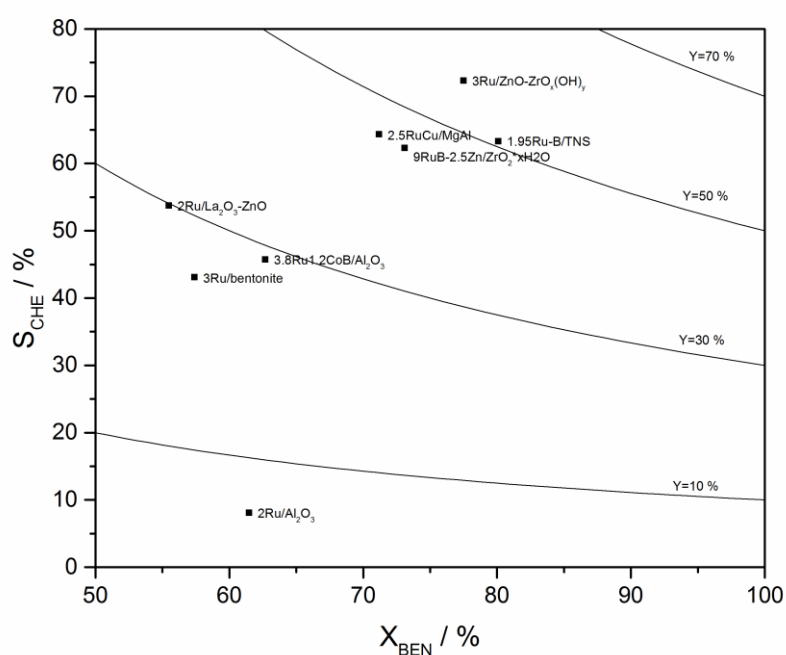


Abbildung 11: Selektivitäts-Umsatzdiagramm der in der Literatur verwendeten Ru-Trägerkatalysatoren ohne Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung.

Tabelle 3: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der in der Literatur verwendeten Ru-Trägerkatalysatoren ohne Einsatz von Additiven in der selektiven Benzolhydrierung.

Literatur	Katalysator	X [%]	S _{Ymax} [%]	Y _{max} [%]	T [°C]	p [bar]
Milone et al. ^[47]	2Ru/Al ₂ O ₃	62	8	5	60	30
Liu et al. ^[39]	9Ru-B-2,5Zn/ZrO ₂	73	62	46	150	40
Fan et al. ^[51]	3,8Ru-1,2Co-B/Al ₂ O ₃	63	46	29	150	50
Liu et al. ^[66]	3Ru/ZnO-ZrO _x (OH) _y	78	72	56	150	50
Wang et al. ^[76]	3Ru/Bentonite	57	43	25	150	50
Liu et al. ^[79]	1,95Ru-B/TNS	80	63	51	150	50
Liu et al. ^[102]	2,5Ru-Cu/MgAl	71	64	46	150	50

2.4.3 Selektive Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb

Die bisher in der Literatur bekannten kontinuierlichen Systeme lassen sich in die drei Gebiete Gasphasenhydrierung, Flüssigphasenhydrierung und die Verwendung eines Monolithen gliedern (siehe Tabelle 4).^[5-6] Don et al.^[103] führten die selektive Hydrierung in zwei Phasen (gas/fest) unter Verwendung eines Festbett-Reaktors durch und dosieren dabei Wasser und Benzol über einen gesättigten Stickstoffstrom gasförmig über den im Reaktor platzierten Ruthenium-Katalysator. Die hierbei erreichte, maximale Ausbeute an Cyclohexen beläuft sich auf 9 %, bei einer Selektivität von 42 %. Döbert et al.^[62, 104] verwendeten einen CST-Reaktor (*continuous-stirred-tank-reactor*), wobei das System auf eine dritte Phase (wässrige Zinkchloridlösung unter Verwendung eines Ru/La₂O₃-Katalysators) erweitert wurde. Eine erste Pilotanlage unter Verwendung des Vier-Phasensystems (g/l/l/s) stellten Liu et al.^[41] 2006 vor, wobei die gesamte Reaktionsmasse, kontinuierlich über einen im Reaktor befindlichen Überlauf geführt wird. Im Anschluss wird mit Hilfe eines Separators die organische von der wässrigen Katalysatorsuspension getrennt, welche wieder zurück in den Reaktor gefördert wird. Ein ähnliches Prinzip findet in der Pilotanlage von Sun et al.^[105] Verwendung, wobei zwei 300 L-Reaktoren nacheinander geschaltet werden um höhere Ausbeuten zu erzielen. Eine weitere in der Literatur bekannte Methode zur kontinuierlichen Umsetzung von Benzol zu Cyclohexen bieten Zhao et al.^[106-109], wobei mit Hilfe eines Monolithen (Ru/Al₂O₃/Corderit-Monolith), der in einem Rohrreaktor platziert wird, eine maximale Ausbeute an Cyclohexen von 6 % erreicht wird.

Tabelle 4: Reaktionsbedingungen und Katalysatoren der in der Literatur bekannten, kontinuierlichen Reaktionssysteme.

Literatur	Katalysator	X [%]	S [%]	Y [%]	Additiv	T [°C]	p _{H2} [bar]	p _{BEN} [bar]
Don et al. ^[103]	Ru	20	42	9		40	0,3	0,05
Döbert et al. ^[104]	Ru/La ₂ O ₃	15	80	12	NaOH+ ZnCl ₂	130	26	0,6
Liu et al. ^[41]	Ru-La-B/ZrO ₂	25	50	13	ZrO ₂ + ZnSO ₄	140	40	-
Sun et al. ^[105]	Ru-Co-B/ZrO ₂	40	73	30	ZnSO ₄	140	50	-
Zhao et al. ^[107]	Ru/Al ₂ O ₃ /Cordierit	10	60	6	ZnSO ₄	150	50	-
Zhao et al. ^[109]	Ru/Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ /Cordierit	12	62	8	ZnSO ₄	150	50	-

2.5 Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol

Die im folgenden Abschnitt dargestellte Gleichgewichtsreaktion (Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol) soll die in Abschnitt 2.2 erläuterte Oxidation von Cyclohexan zum KA-Öl ersetzen. Vorteile dieser Reaktion sind neben der Vermeidung von Sicherheitsrisiken, welche durch die Verwendung von Sauerstoff als Oxidationsmittel entstehen können (Explosionsrisiko), die hohe Selektivität zu Cyclohexanol (>99 %) unter Einsatz geeigneter, saurer Katalysatoren im wässrigen Medium.^[110-111]

Um zum Cyclohexanon zu gelangen kann das gewonnene Cyclohexanol in einem weiteren Reaktionsschritt bei 400 - 450 °C über Kupfer- oder Zinkkatalysatoren katalytisch dehydriert werden (Umsatz 90 %, Selektivität 95 %) und der so gewonnene Wasserstoff erneut in der selektiven Benzolhydrierung eingesetzt werden.^[16] Ein schematischer Verlauf der Reaktion ist in Abbildung 12 dargestellt.

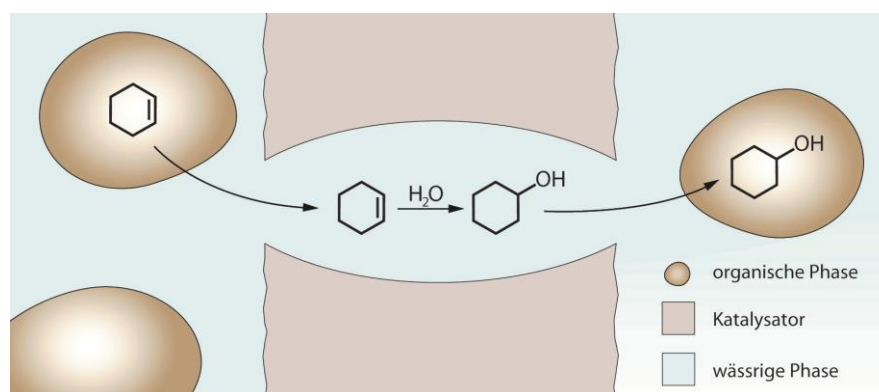


Abbildung 12: Schematischer Ablauf der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung eines H-ZSM5-Zeolithen als Katalysator.

2.5.1 Reaktionssystem der Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen

Katalysatoren

Bei der Bildung von Cyclohexanol, ausgehend von Cyclohexen, handelt es sich um eine säurekatalysierte Addition von Wasser an die C-C-Doppelbindung. Dabei kann die Hydratisierung unter Verwendung von homogenen Katalysatoren (Kombination aus H_2SO_4 und $FeSO_4$)^[112-113] oder heterogenen Katalysatoren, wie Zeolithen (H-ZSM5, H-ZSM11, H-ZSM35)^[2, 25, 111, 113-118], Ionentauscherharzen (Amberlyt-15, Nafion)^[2, 25, 111, 117], Heteropolysäuren ($Cs_{2,5}H_{0,5}PW_{12}O_{40}$)^[113] oder Mordenit^[111] erfolgen. Das Auftreten der starken Deaktivierung von Ionentauscherharzen bei Temperaturen über 100 °C hat zur Folge, dass den Harzen kein großes Potential in der industriellen Anwendung der Flüssigphasenhydratisierung zugeschrieben wird. Der Einsatz homogener Katalysatoren birgt den Nachteil, dass das gebildete Cyclohexanol hauptsächlich in der aziden, wässrigen Phase vorliegt. Um das gewünschte Produkt

anschließend aus dieser abzudestillieren, wird durch Anwesenheit des sauren Katalysators die unerwünschte Rückreaktion zum Cyclohexen begünstigt. Ein weiterer Nachteil des Einsatzes stark saurer, homogener Katalysatoren entsteht durch die Korrosion der Reaktoren, wodurch die Anschaffungskosten dieser schnell ansteigen können.

Die Verwendung eines Zeolithen hat den Vorteil, dass sich dieser in der wässrigen Phase befindet und das gewünschte Produkt nahezu ausschließlich, separiert in der organischen Phase vorliegt. Weiter kann nach der Separation der organischen von der wässrigen Zeolithphase, das gewünschte Cyclohexanol (Siedepunkt: 161 °C) auf Grund des höheren Siedepunktes gegenüber Cyclohexen (Siedepunkt: 83 °C) durch eine einfache Destillation gewonnen werden.

Um eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit beobachten zu können, werden große Mengen an Katalysator benötigt. Die Verwendung eines Festbett-Reaktors würde in einem solchen Fall zu hohen Druckverlusten führen, weshalb aus reaktionstechnischer Sicht ein gerührtes System bevorzugt eingesetzt wird. Als Voraussetzung für eine hohe Cyclohexanolselektivität von über 99 % gilt, dass die Zeolithe eine Ringgröße von 10 Tetraedereinheiten (ZSM5, ZSM11 und ZSM35) und ein $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis größer 20 aufweisen. Weiter werden diese, aufgrund der höheren Reaktionsgeschwindigkeit, in der H-Form verwendet. In der Literatur werden unter den gegebenen Reaktionsbedingungen als mögliche Nebenprodukte Methylcyclopenten und Dicyclohexylether genannt. Weiter kann es in seltenen Fällen zu einer Bildung von Teer kommen, was eine Deaktivierung des Zeolithen über die Zeit der Reaktion zur Folge hat. Ein weiterer Grund für eine beobachtete Deaktivierung ist die Dealuminierung des Zeolithen, wie sie in Abbildung 13 dargestellt ist. Dabei löst sich Aluminium aus dem Zeolithgitter und die Anzahl an Brønstedsauren Zentren wird reduziert.

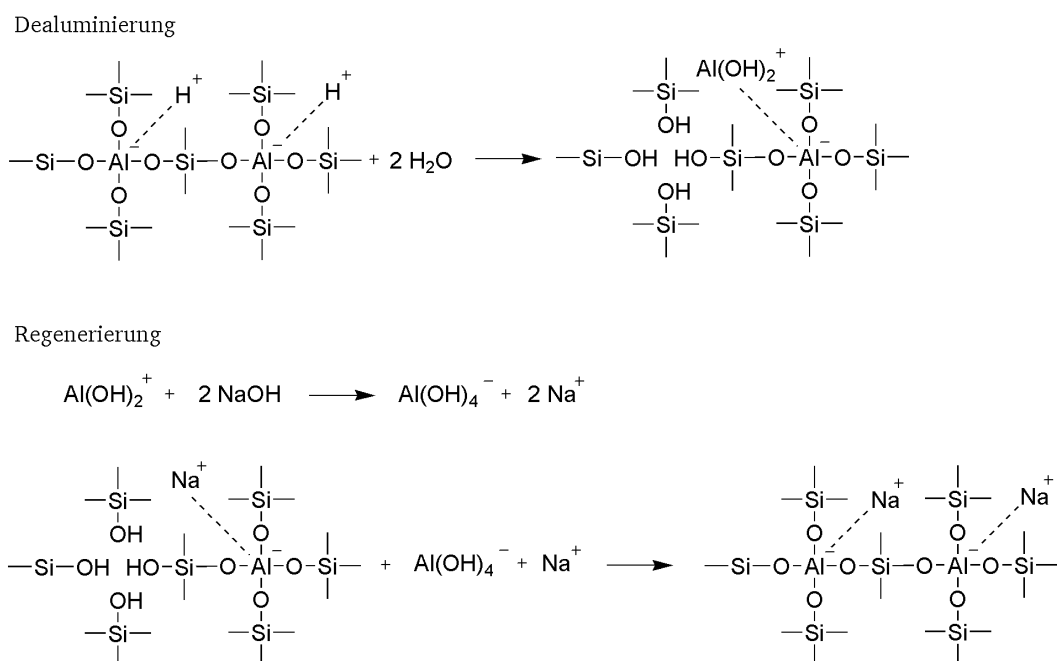


Abbildung 13: Mechanismus zur Dealuminierung von Zeolithen sowie die Regenerierung.^[2]

Die gewünschte, ursprüngliche Form des Katalysators kann durch eine gezielte Regenerierung mit NaOH wiedererlangt werden.^[2] Um die Na-Form des Zeolithen wieder in die aktive H-Form zu überführen wird ein Ionenaustausch unter sauren Bedingungen mit HNO₃ durchgeführt.

Reaktionsbedingungen

Die Reaktionstemperatur zur Bildung von Cyclohexanol (Optimum in Bezug auf Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit) unter Verwendung eines H-ZSM5-Zeolithen ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 20$) wird zwischen 70 - 150 °C angegeben.^[115] Der Gesamtdruck während der Reaktion sollte so gewählt sein, dass Edukte und Produkte in flüssiger Form vorliegen. Um eine ausreichend schnelle Reaktion zum Zielprodukt zu erlangen wird ein optimales Massen-Verhältnis von Wasser zu Katalysator von 1/0,3 g/g angegeben. Beim Verhältnis zwischen wässriger und organischer Phase gilt es einen Kompromiss zu finden. Einerseits erhöht ein größeres Volumen an Wasser die Löslichkeit an Cyclohexen in diesem, so dass eine größere Reaktionsgeschwindigkeit beobachtet werden kann. Andererseits wird auf Grund der größeren Menge an Wasser ein größerer Teil vom Cyclohexanol (zwischen 0,1 und 0,3 Mol-% unter den gegebenen Reaktionsbedingungen) in diesem gelöst, so dass die beobachtete Ausbeute in der organischen Phase abnimmt.^[114]

Tabelle 5 gibt einen Überblick über die in der Literatur verwendeten Reaktionsbedingungen unter Nutzung verschiedener, azider Katalysatoren.

Tabelle 5: In der Literatur verwendete Reaktionsbedingungen zur Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol. ^abei 55 % Umsatz.

Katalysator	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Druck [bar]	Selektivität im Gleichgewicht [%]
	von - bis	von - bis	von - bis	von - bis	von - bis
H-ZSM5 ^[2, 111]	25 - 50	70 - 150	2 - 72	1 - 10	>99
Ionentauscher ^[2, 117]		110 - 140	3	10	96 - 99
Mordenite ^[25, 111]	5 - 47	120	4	k.A.	43 - 100
Cs _{2,5} H _{0,5} PW ₁₂ O ₄₀ ^[113]	-	100	2	1	81
H ₂ SO ₄ + FeSO ₄ ^[112]	-	80	0,5	1	95 ^a

Gleichgewichtsreaktion

Bei der Umsetzung von Cyclohexen mit Wasser zu Cyclohexanol handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, welche schwach exotherm ist. Bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten auf Grundlage der thermodynamischen Daten (Tabelle 6) erkennt man, dass

sich die Gibbs-Enthalpien nahezu aufheben. Dennoch ergibt sich auf Grund der negativen Reaktionsenthalpie ein Wert für die Gleichgewichtskonstante, welcher größer 1 ist. Dies erlaubt die Aussage, dass das Gleichgewicht stärker auf Seiten der Produkte liegt und die Reaktion im thermodynamischen Sinn in dieser Richtung bevorzugt ablaufen kann. Mit dieser tendenziellen Aussage lässt sich allerdings nicht die Frage beantworten, mit welcher Geschwindigkeit die Umsetzung erfolgt. Diese hängt bei katalytischen Prozessen maßgeblich von der Kinetik der Reaktion sowie von der Art und Menge des eingesetzten Katalysators ab.^[119]

$$K_a(298,15\text{ K}) = \exp\left[\frac{-\Delta_R G_{298,15}^0}{R \cdot 298,15}\right] = 5,6 \quad \text{Gleichung 2.1}$$

Tabelle 6: Thermodynamische Daten für das System Cyclohexen, Wasser und Cyclohexanol.^[120]

Komponente	$\Delta_f G_{298,15}^0$ / [kJ/mol]
Cyclohexen	-101,803
Wasser	-306,686
Cyclohexanol	-412,784
$\Delta_R G_{298,15}^0$	-4,295

Dennoch kann anhand eines Drei-Phasendiagramms von Cyclohexen, Wasser und Cyclohexanol die Ausbeutelimittierung unter den gegebenen Reaktionsbedingungen erklärt werden (siehe Abbildung 14). Das Diagramm zeigt drei unterschiedliche Kurven: das flüssig-flüssig Gleichgewicht (schwarz), das Gleichgewicht unter Verwendung eines pseudohomogenen Ansatzes (blau und rot) sowie das Gleichgewicht unter Verwendung eines heterogenen Katalysators (grün). Die Berechnung des pseudohomogenen Ansatzes beruht auf der Verwendung eines NRTL-Aktivitätsmodells^[21] und basiert auf der Annahme, dass das gesamte System homogen ist. Es entspricht somit lediglich einem hypothetisch, chemischen Gleichgewicht. Nimmt man eine Temperatur von 120 °C an, kommt es zu einem Schnittpunkt zwischen pseudohomogenem Gleichgewicht, dem flüssig-flüssig-Gleichgewicht und der heterogen-katalysierten Reaktion bei einem Umsatz von circa 15 %, was folglich der maximal möglichen Ausbeute an Cyclohexanol entspricht. Dieser Umsatz könnte zwar durch eine Verringerung der Temperatur auf 60 °C erhöht werden, jedoch wären die beobachteten Reaktionsraten so gering, dass eine technische Anwendung nicht relevant und folglich unwirtschaftlich wäre.

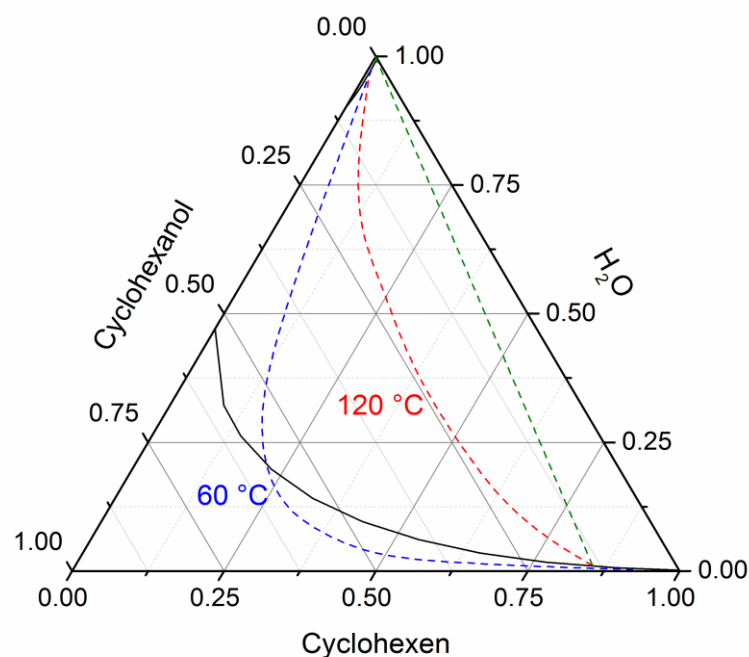


Abbildung 14: Flüssig-flüssig Gleichgewichtsdiagramm (schwarze Linie) von Cyclohexen, Wasser und Cyclohexanol bei 120 °C und 20 bar Druck. Blaue und Rote Linien symbolisieren das chemische Gleichgewicht unter Annahme eines pseudohomogenen Ansatzes. Die grüne Linie symbolisiert den maximal zu erreichenden Umsatz unter Verwendung eines aziden, heterogenen Katalysators.^[21]

Mechanismus

Kinetische Untersuchungen durch Shan et al.^[117] haben gezeigt, dass unter Verwendung eines Ionentauschers sowie Zeolithen (H-ZSM5) unterschiedliche mechanistische Abläufe auf den verschiedenen, aziden Katalysatoroberflächen ablaufen.

Die Modellierung der Reaktion unter Verwendung eines Ionentauschers führte dabei zu einem Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus, wie er in Abbildung 15 dargestellt ist. Grundlage dieses Mechanismus ist die simultane Adsorption von Cyclohexen und Wasser auf der Oberfläche des Katalysators. Anschließend kommt es durch Protonierung des Cyclohexens zur Bildung eines Carbenium-Ions, welches im Folgenden mit dem neutralen, auf der Oberfläche gebundenen Wasser zum gewünschten Cyclohexanol abreagiert. Die etwas geringere Selektivität der Ionentauscher gegenüber Zeolithen (Tabelle 5) wird durch eine mögliche Folgereaktion zum Dicyclohexylether begründet. Einerseits kann das auf der Oberfläche gebundene Cyclohexanol desorbieren oder mit einem weiteren Cyclohexen die ungewünschte Nebenreaktion zum Dicyclohexylether eingehen.

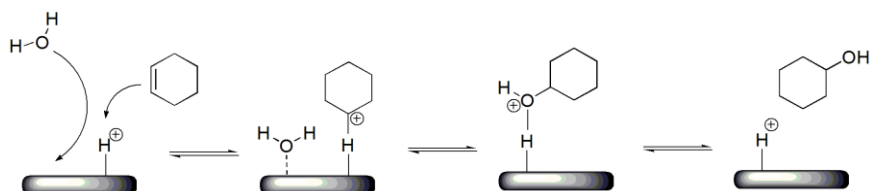


Abbildung 15: Möglicher Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung eines Ionentauschers.^[117]

Die Verwendung eines H-ZSM5-Zeolithen führt hingegen, wie durch IR-Untersuchungen belegt werden konnte, zu einem Rideal-Eley-Mechanismus, wie in Abbildung 16 dargestellt. Auf Grund des Si/Al-Verhältnisses und den verwendeten, kleinen Partikelgrößen besitzt der Zeolith ein hydrophiles Äußeres (Grund für die Stabilität in der wässrigen Phase) und ein hydrophoberes Poreninneres, was die Diffusion des Bulk-Cyclohexens ins Innere des Katalysators fördert. Das Wasser adsorbiert dabei unter Bildung eines Hydroxonium-Ions an den aziden Zentren des H-ZSM5-Zeolithen. Als Voraussetzung für diesen Mechanismus wird eine Sättigung der aziden Zentren durch Wasser angenommen, wodurch das Cyclohexen direkt aus der wässrigen Phase mit den H_3O^+ -Ionen zum Cyclohexanol reagieren kann.

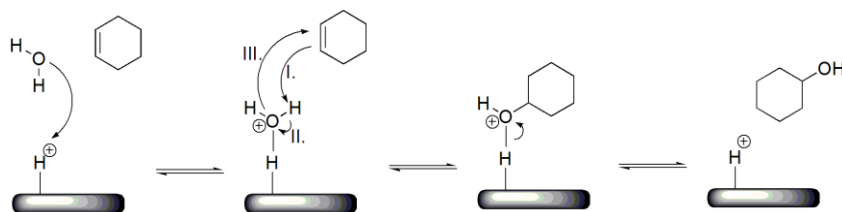


Abbildung 16: Möglicher Rideal-Eley-Mechanismus der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung eines H-ZSM5-Zeolithen.^[117]

Reaktionsmodifizier - Lösungsvermittler

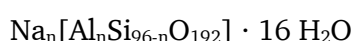
Durch die Tatsache, dass der Katalysator in der wässrigen Phase suspendiert vorliegt und somit das Cyclohexen aus der wässrigen Phase heraus reagieren muss, versucht man mit geeigneten Lösungsmitteln die Löslichkeit von Cyclohexen im wässrigen Medium zu steigern. Dabei gilt als Anforderung an das Lösungsmittel, dass es unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht nur inert, sondern im Optimalfall auch leicht aus dem Reaktionsgemisch abzutrennen sein soll. Als mögliche Lösungsvermittler werden in der Literatur von Takamatsu et al.^[121], Shan et al.^[122] und Panneman et al.^[123-125] verschiedene Alkohole (1-10 C-Atome), Methyl- und Ethylketone, halogenhaltige Kohlenstoffe, Ether, Aceton, Benzoesäure, Phenol, Fluoralkohole, Carbonsäuren, Isophoron, Ethylenglykol, Butanon, 2-Phenylethanol, Dimethylsulfoxid, Monophenylether oder Sulfolan genannt. Nachteil des Einsatzes einiger dieser Lösungsvermittler ist, dass es zu unerwünschten Nebenreaktionen kommt. Dagegen hat sich herausgestellt, dass sich besonders Isophoron, Ethylenglykol^[122], Monophenylether oder gar eine

Mischung^[121] dieser als Lösungsvermittler eignen und damit die Ausbeute auf bis zu 24 % gesteigert werden konnte.

2.5.2 H-ZSM5 als Katalysator

Die H-Form des Zeolithen ZSM5 findet bereits in verschiedensten katalytischen Prozessen eine Verwendung. Beispiele dafür sind die Bildung von Olefinen, die Alkylierung von Aromaten, die Ethylbenzolproduktion sowie die Isomerisierung von Xylen, um nur die Wichtigsten zu nennen.^[126]

Bei dem Zeolith ZSM5 handelt es sich um einen mittelporigen 10-Ring-Zeolithen, mit der allgemeinen Formel



welcher zur siliciumreichen Gruppe der Pentasile gehört.^[26, 127-128] Das Gitter der Zeolithe baut sich aus SiO_4^- und AlO_4^- -Tetraedern auf, die über gemeinsame Sauerstoffatome verknüpft sind. Das Kristallgitter bildet dabei ein streng regelmäßiges Poren-, Hohlraum-, oder Kanalsystem, welches für jeden Zeolithtyp charakteristisch ist. Im ZSM5-Zeolithen liegt ein zweidimensionales Porensystem vor, bei dem lineare Kanäle von zickzackförmigen Kanälen gekreuzt werden.^[129] Lineare Kanäle besitzen hierbei Abmessungen von $5,3 \text{ \AA} \cdot 5,6 \text{ \AA}$ und zickzackförmige Kanäle eine Abmessung von $5,1 \text{ \AA} \cdot 5,5 \text{ \AA}$, siehe Abbildung 17.^[130]

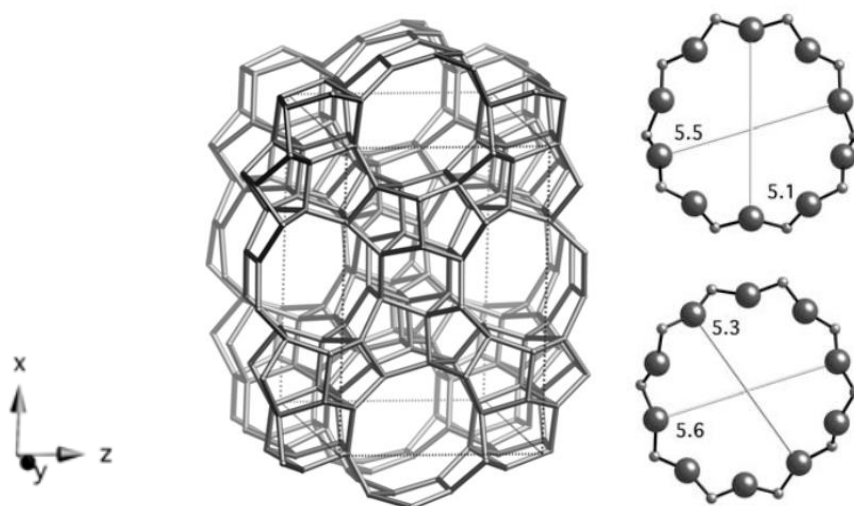


Abbildung 17: Sekundärstruktur von ZSM5 sowie die Abmessungen der Kanalgrößen in [100]-Richtung (oben) und [010]-Richtung (unten).^[130]

Die katalytische Aktivität der Zeolithe ist mit dem Vorhandensein von aziden Gruppen in der intrakristallinen Oberfläche verknüpft.^[131] Man spricht bei Zeolithen in der H-Form auch von

sogenannten Festkörpersäuren, deren Azidität sich durch Modifizierung der Zeolithe in weiten Bereichen einstellen lässt.^[128] Um den Zeolithen in die H-Form zu überführen erfolgt zunächst ein Austausch der Alkaliionen gegen Ammoniumionen, welche im Anschluss unter thermischer Behandlung in die H-Form überführt werden (500 - 600 °C; Deamonisierung). Die katalytische Aktivität des Zeolithen setzt sich somit aus dem streng regelmäßigen Poren- und Hohlraumssystem (formgebende Katalyse) sowie den aziden Eigenschaften zusammen.

2.5.3 Reaktivdestillation von Cyclohexen

Eine alternative Möglichkeit zur Bildung von Cyclohexanol bietet die Reaktivdestillation unter Verwendung azider Katalysatoren über indirekte (1 und 2) sowie einer direkten Route (3), wie in Abbildung 18 gezeigt wird. Als mögliche Katalysatoren zur Veresterung von Cyclohexen werden in der Literatur Montmorillonit, HClO_4 , gelöst in einem organischen Lösungsmittel, diverse Zeolithe sowie die Ionentauscher Amberlyst 15 und 36 angegeben.^[132-133] Route 1 hat den Nachteil, dass Butylacetat in äquivalenten Mengen neben dem gewünschten Cyclohexanol entsteht und nicht wie in Route 2, die freigesetzte Ameisensäure in den Prozesskreislauf zurückgeführt werden kann, was einen möglichen Prozess dadurch wirtschaftlicher macht. Dies ist auch der Grund, weshalb im weiteren Verlauf der Jahre verschiedene Forschungsarbeiten die Routen 2 und 3 vertieft untersucht haben.

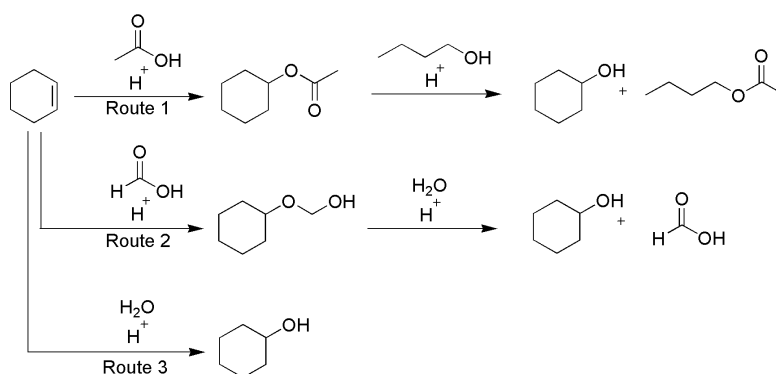


Abbildung 18: Verschiedene Routen zur Bildung von Cyclohexanol ausgehend von Cyclohexen über eine Reaktivdestillation. Route 1 und 2: Indirekte Bildung von Cyclohexanol über einen Ester. Route 3: Direkte Bildung von Cyclohexanol.

Für die direkte Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol können, wie zuvor bereits erwähnt, ähnliche Katalysatoren wie in der Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen eingesetzt werden, bevorzugt jedoch Zeolithe (H-ZSM5) sowie der Ionentauscher Amberlyst 15.^[120, 133-134] Auf Grund der geringeren Betriebstemperaturen, im Gegensatz zur Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen, kommt die Verwendung von Ionentauschern bei dieser Art der Reaktionsführung in Frage. Beim direkten Vergleich zwischen Ionentauscher und Zeolith hat zuletzt genannter in der Reaktivdestillation sogar den Nachteil, dass die geringe Reaktionsgeschwindigkeit von Zeolithen eine relativ hohe Masse an

Katalysator benötigt, um wirtschaftliche Reaktionsraten erzielen zu können. Die Kombination aus hoher Katalysatormasse und feinem Pulver hat jedoch einen enormen Druckverlust in der Kolonne zur Folge. Abbildung 19 stellt die schematischen Verfahrensfliessbilder der direkten sowie indirekten Bildung von Cyclohexanol dar. Das Verfahren der direkten Hydratisierung von Cyclohexen (Abbildung 19, links) hat den Nachteil der sehr begrenzten wechselseitigen Löslichkeit von Cyclohexen in Wasser.^[135] Qiu et al.^[133] umgehen das Problem durch den Zusatz von inertem 1,4-Dioxan, welches die Löslichkeit von Cyclohexen in Wasser erhöht. Der deutlich niedrigere Siedepunkt von 1,4-Dioxan gegenüber Cyclohexanol lässt zu dem eine leichte Abtrennung und eine Rückführung dessen in den Prozess zu. Chen et al.^[134] umgehen das Problem der geringen Cyclohexenlöslichkeit, indem ein Überschuss an Wasser gegenüber dem Cyclohexen verwendet wird, so dass in Summe eine höhere Menge an Cyclohexen in Wasser gelöst vorliegt.

Das Konzept der indirekten Hydratisierung von Cyclohexen erreicht eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die Bildung eines Intermediates, welches im Anschluss leicht zum Cyclohexanol umgesetzt werden kann. Hierbei wird Ameisensäure als reaktiver Entrainer verwendet, so dass sich mit Cyclohexen zunächst der entsprechende Ester bildet. In einem zweiten Schritt erfolgt die Esterspaltung durch Zugabe von Wasser, wodurch das Zielprodukt Cyclohexanol gewonnen und die freie Ameisensäure wieder zur Rückführung in den Prozess geleitet wird.^[136] Eine technische Machbarkeit dieser Prozessführung wurde erstmals von Kumar et al. 2011 im Pilotmaßstab vorgestellt.^[137]

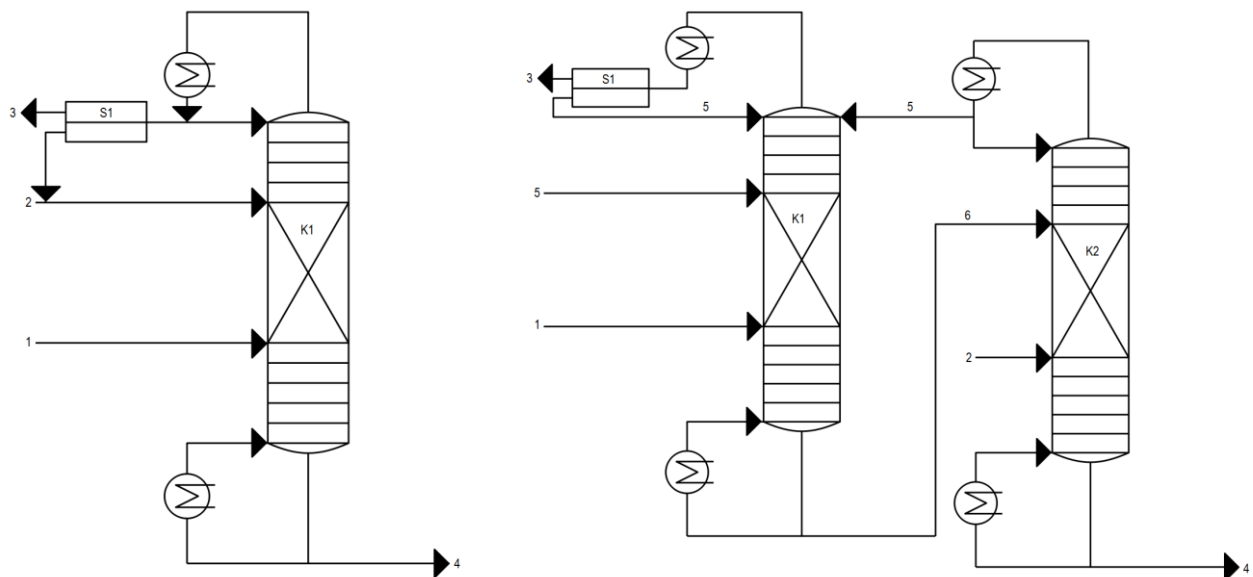


Abbildung 19: Schematisches Fließbild der Reaktivdestillation. Direkte^[120] (links) und indirekte^[135] (rechts) Reaktionsführung. 1 Cyclohexen/Cyclohexan, 2 Wasser, 3 Cyclohexan, 4 Cyclohexanol, 5 Ameisensäure, 6 Ester, S1 Separator, K1 und K2 Reaktivdestillationskolonnen.

2.6 Verwendung der statistischen Versuchsplanung – Design of Experiments

Die Benutzung der statistischen Versuchsplanung stellt ein effizientes Mittel dafür dar, eine Planung und Auswertung von Versuchsreihen durchzuführen. Häufig bewährt sich bei einer Prozessentwicklung, unabhängig von der einzuschlagenden Optimierungsstrategie, die statistische Versuchsplanung. Diese vermittelt einen vorläufigen Überblick über einen vermuteten Effekt zweier oder mehrerer Faktoren auf eine abhängige Größe, etwa der Ausbeute oder Selektivität des gewünschten Produktes.^[138] Betrachtet man den Aspekt, dass reale Versuche häufig sehr aufwendig sind und die Zahl der kontrolliert einstellbaren Parameter oft enge Grenzen aufweist, sind die bei Design of Experiments verwendeten Versuchspläne in der Regel recht einfach gestaltet. Dafür erschwert die Teststreuung die Interpretation der Versuchsergebnisse. Es ergeben sich typische Fragestellungen wie die notwendige Stichprobengröße oder die Unterscheidung von realen und scheinbaren Effekten.^[139] Um scheinbare Effekte ausschließen zu können, müssen vor Beginn der Planung das System selbst sowie die Grenzen klar definiert werden. Als eine der wichtigsten Voraussetzungen dafür gilt, dass immer die gleiche apparative Anordnung beibehalten wird. Dabei spielt vor allem eine Rolle, welche Eingangsgrößen zum System gehören oder außerhalb dessen liegen. Anhand eines Blockschaubildes in Abbildung 20 kann die Abgrenzung des zu untersuchenden Systems veranschaulicht werden.

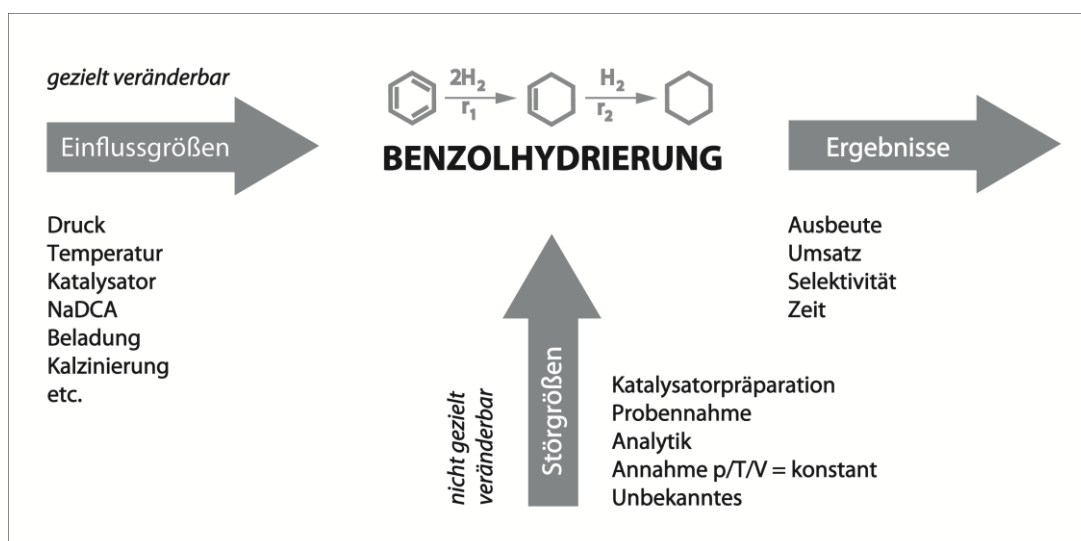


Abbildung 20: Blockschaubild zur Veranschaulichung der Abgrenzung des zu untersuchenden Reaktionssystems, der selektiven Benzolhydrierung zu Cyclohexen.

Hierbei entsprechen die Einflussgrößen wie Druck, Temperatur, Masse an Katalysator, etc. den Versuchsbedingungen und sind somit gezielt veränderbar. Weitere Eingangsgrößen wie eine chargenweise Katalysatorpräparation, Probeentnahme, Analytik und andere Faktoren sind dagegen nicht gezielt veränderbar und werden daher als Störgrößen bezeichnet.

Die Menge aller Eingangsgrößen werden Parameter genannt, aus denen anschließend die im Versuchsplan enthaltenen Faktoren definiert werden. Nach dem Erstellen des Versuchsplans und der Durchführung der Experimente werden die Ergebnisse in der vorliegenden Arbeit unter Verwendung eines quadratischen Modells ausgewertet. Anhand der zuvor definierten Zielgrößen kann somit der Einfluss der verschiedenen Parameter auf diese abgelesen werden.

2.7 Heterogen katalysierte Mehrphasenreaktionen

Die gesamte Kinetik heterogen-katalysierter Reaktionen setzt sich aus einer Folge von Reaktionsschritten zusammen. Damit eine Reaktion ablaufen kann, müssen die Edukte zum Katalysator sowie entstehenden Produkte vom Katalysator abtransportiert werden. Dabei spielen Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge (neben der eigentlichen chemischen Reaktion) eine entscheidende Rolle, die sich formal in zwölf Teilschritte gliedern lassen.

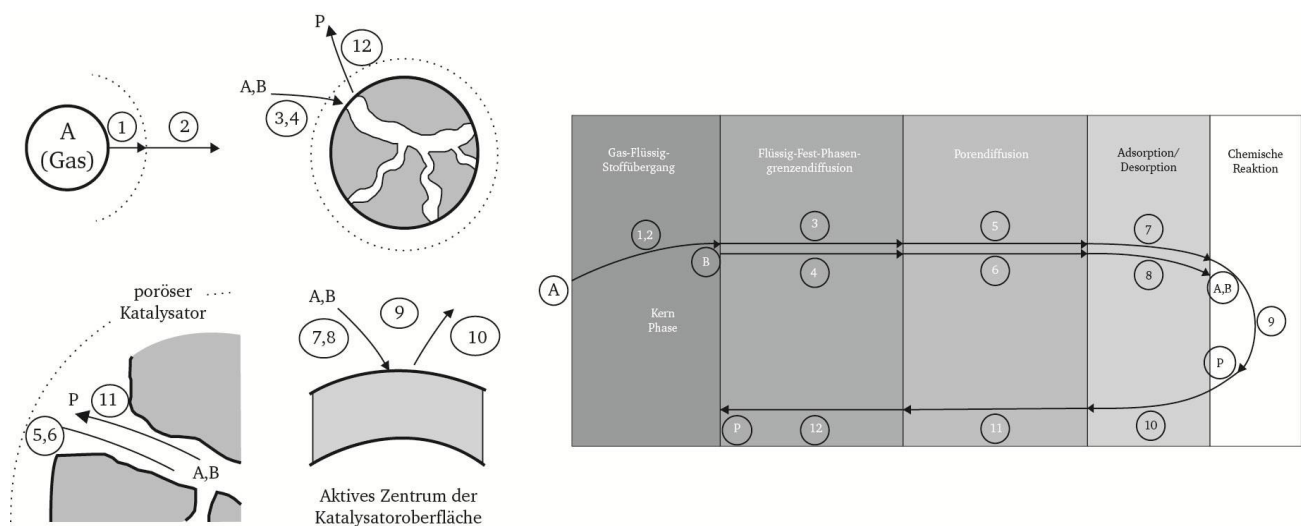


Abbildung 21: Die zwölf Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion.^[140]

Die Gesamtheit aller Transportvorgänge wird als Makrokinetik (chemische Reaktion mit äußerem Stofftransport), die eigentliche chemische Reaktion, einschließlich der Sorptionsvorgänge der Reaktanden an der Katalysatoroberfläche hingegen als Mikrokinetik (chemische Reaktion ohne äußeren Stofftransport) bezeichnet.^[141] Die nach außen messbare Geschwindigkeit r_{eff} ist dabei von verschiedenen Einflussgrößen wie der Phasengrenzfläche, Schüttdichte des Katalysators, Porenstruktur sowie der Transportgeschwindigkeit in der Diffusionsgrenzschicht abhängig.^[128] Spielen die physikalischen Reaktionsschritte eine geschwindigkeitsbestimmende Rolle, kommt es zu einer ungenügenden Ausnutzung der Katalysatorkapazität und r_{eff} spiegelt in Summe nicht die wahre Kinetik wieder. Um r_{eff}

zu ermitteln muss daher sichergestellt sein, dass lediglich die Schritte 7 bis 10 geschwindigkeitsbestimmend sind.

2.7.1 Stofftransportlimitierungen

Sind die Diffusionsvorgänge genügend schnell, entspricht die beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit der wahren Reaktionsgeschwindigkeit. Bei besonders aktiven Katalysatoren oder hohen Temperaturen kann die eigentliche Reaktion jedoch so schnell werden, dass die Diffusionsprozesse geschwindigkeitslimitierend werden. In solchen Fällen werden die Reaktanden entweder sobald sie das Korn erreichen (Filmdiffusion) oder bereits in den äußeren Bereichen des Katalysatorkorns (Geschwindigkeitskontrolle durch Porendiffusion) umgesetzt. In diesen Fällen kann eine Verbesserung des Katalysators nicht mehr durch eine Erhöhung der intrinsischen Aktivität erreicht werden, sondern nur durch Maßnahmen wie einer anderen Verteilung der Aktivkomponenten im Korn (Schalenkatalysatoren) oder durch die Verwendung kleinerer oder anders geformter Katalysatorpartikel.^[142]

Filmdiffusion

Um herauszufinden ob ein Filmdiffusionswiderstand vorliegt, kann die Strömungsgeschwindigkeit (im Fall eines Batch-Reaktors die Rührgeschwindigkeit) im Reaktor variiert werden. Die größere Rührgeschwindigkeit führt dabei zu einer Verkürzung der Diffusionswege im Film um den Katalysatorpartikel und lässt die effektive Reaktionsgeschwindigkeit bis zum Ausschluss der Filmdiffusion ansteigen (Abbildung 22). Das Erreichen des kinetischen Regimes gibt die Rührgeschwindigkeit an, ab der die Filmdiffusion keinen Einfluss mehr auf die Reaktion besitzt.

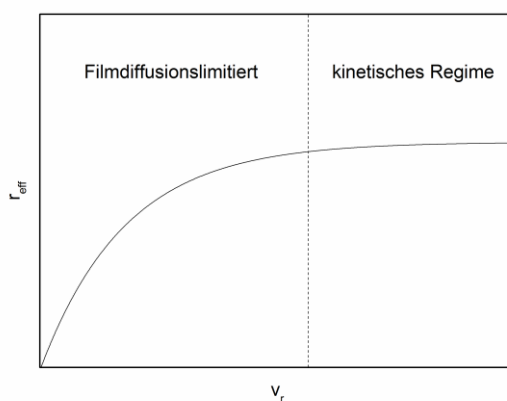


Abbildung 22: Untersuchung der Reaktion auf Filmdiffusionslimitierung. v_r = Strömungsgeschwindigkeit.

Eine andere Möglichkeit herauszufinden, ob eine Filmdiffusion im Verlauf der Reaktion vorliegt, bietet die Berechnung der Carberry-Zahl. Diese beschreibt die effektiv beobachtete Reaktionsgeschwindigkeit

im Verhältnis zum maximalen Stofftransport und kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Der Einfluss der Filmdiffusion der verschiedenen Reaktanden auf die Katalysatoroberfläche kann ausgeschlossen werden, wenn der berechnete Wert kleiner 0,05 ist, da die Reaktionsgeschwindigkeit im Vergleich zum Stofftransport so klein ist, dass diese als geschwindigkeitsbestimmend gilt. Folglich liegt eine Filmdiffusionslimitierung bei Werten größer 0,05 vor. Gleichung 2.2 stellt die verwendete Gleichung zur Berechnung der Ca-Zahl dar. Die Nomenklatur der verwendeten Variablen ist im Abkürzungsverzeichnis (Abschnitt 8.1) und die zur Berechnung herangezogenen, physikalischen Daten sind in Abschnitt 8.3 detailliert aufgelistet.

$$Ca = \frac{r_{eff}}{k_{ls} \cdot \left(\frac{6 \cdot m_{Kat} \cdot \delta_{Kat}}{d_p} \right) \cdot c_{i,H_2O}} \quad \text{Gleichung 2.2}$$

Porendiffusion

Wenn eine Reaktion maßgeblich durch die Porendiffusion beeinflusst ist, ist das Verhältnis der äußeren zur inneren Oberfläche des Katalysators zu klein. In diesem Fall führt eine Verkleinerung des Korndurchmessers dazu, dass die Diffusionswege im Inneren des Katalysators kürzer werden (Abbildung 23). Dabei kommt es solange zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, bis diese nicht mehr von der Porendiffusion bzw. der Porenlänge d_K abhängt und eine Limitierung durch Porendiffusion ausgeschlossen werden kann.

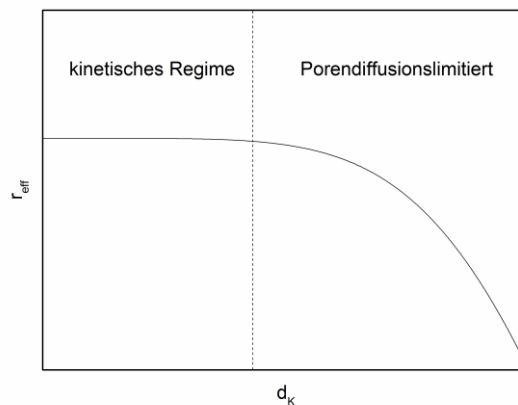


Abbildung 23: Schematischer Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bei der Untersuchung auf Porendiffusion. d_K = Durchmesser des Katalysatorkorns.

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein ressourcenschonender Weg zur Bildung von Cyclohexanol, ausgehend von Benzol, entwickelt werden. Die Reaktion lässt sich hierbei in die zwei Reaktionen der selektiven Benzolhydrierung zu Cyclohexen sowie der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unterteilen, wie sie schematisch in Abbildung 24 dargestellt sind.

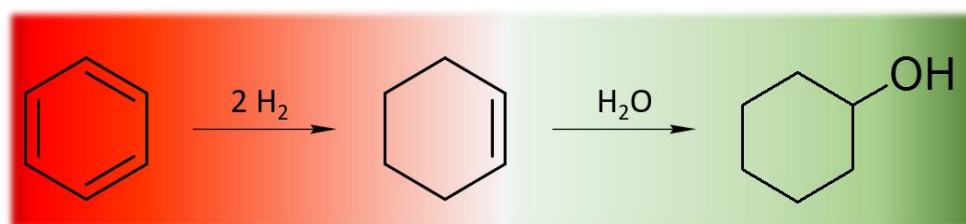


Abbildung 24: Ressourcenschonender Weg zur Bildung von Cyclohexanol über die Teilreaktionen der selektiven Benzolhydrierung und der Hydratisierung von Cyclohexen.

Die partielle Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen ist aus ökonomischer und technischer Sicht eine sehr herausfordernde Reaktion. Über die letzten Jahre gab es bereits verschiedenste Ansätze einen geeigneten Prozess zu entwickeln. Häufig ist hiermit jedoch der Einsatz großer Mengen an Ruthenium als Edelmetall im Katalysator sowie zusätzlicher Additive während der Reaktion verbunden, was mit den Anforderungen der grünen Chemie nicht in Einklang zu bringen ist. Aus diesem Grund soll im Rahmen der Promotion ein Katalysatorsystem entwickelt werden, welches den Ansprüchen der grünen Chemie genügt und neben einer möglichst geringen Rutheniumbeladung im besten Fall auf den Einsatz zusätzlicher Additive verzichtet.

Die statistische Versuchsplanung soll, unter Verwendung von $\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ als Katalysator, im diskontinuierlichen Betrieb dabei helfen, das optimale Reaktionsfenster zu finden. Das erstellte Modell soll im Anschluss daran helfen, einen zuvor selbst designten, kontinuierlichen Prozess zur Bildung von Cyclohexen schneller zu optimieren. Die gezielte Anwendung verschiedener Charakterisierungsmethoden dient dazu, ein besseres Verständnis über die Wirkungsweise und die Anforderungen des Katalysators zu erhalten sowie daraus resultierend, gezielte Verbesserungen an diesem vorzunehmen.

Der zweite Teil der Arbeit befasst sich mit der Optimierung der Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung azider Katalysatoren. Nach erfolgreicher Anpassung der Reaktionsbedingungen soll das Reaktionsgemisch (Cyclohexen, Cyclohexan, Benzol) aus der kontinuierlichen Fahrweise zum gewünschten Endprodukt, dem Cyclohexanol, umgesetzt werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Chemikalien und Gase

Die verwendeten Gase Argon und Wasserstoff, mit einer Reinheit von 99,999 %, wurden von der Firma *Air Liquide* bezogen. Die Chemikalien zur Präparation der Trägermaterialien und Katalysatoren sowie für die Hydrier- und Hydratisierungsversuche sind im Anhang (Abschnitt 8.2, Tabelle 26, Tabelle 27, Tabelle 28, Tabelle 29) dargestellt.

4.2 Präparation der Katalysatoren – selektive Benzolhydrierung

Trägerfällung nach Hu und Chen

Die Co-Fällung des Trägermaterials erfolgt in Anlehnung an eine in der Literatur bereits publizierte Vorschrift nach Hu und Chen.^[143] Hierzu werden 65 mL einer Natriumcarbonatlösung (1 mol/L) bei 70 °C zügig und unter Rühren zu 250 mL einer klaren Lösung der Metallnitrats (Standardmäßig 12,66 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und 0,87 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ gegeben - entspricht einem Verhältnis von $n(\text{La}_2\text{O}_3)/n(\text{ZnO})$ von 5/1). Nach einstündigem Rühren wird der weiße Feststoff abfiltriert und mit 500 mL destilliertem Wasser gewaschen. Der entstandene Filterkuchen wird im Anschluss daran für 12 Stunden bei 100 °C getrocknet.

Die Überführung vom Metallcarbonat in das Metalloxid erfolgt durch eine Kalzinierung in einem Rohrofen (*Gero*, Typ-SR(A)). Hierzu wird das Trägermaterial unter Luftatmosphäre auf die entsprechende Temperatur (Standard: 900 °C) mit 10 °C/min geheizt und diese für 3 Stunden gehalten.

Incipient-wetness-Imprägnierung

Bei der Beladung mittels *Incipient-wetness*-Imprägnierung wird das Trägermaterial mit einer dem Porenvolumen entsprechenden Lösung aus Wasser und dem Rutheniumprecursor ($\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, wenn nicht anders angegeben) getränkt. Der Katalysator wird im Anschluss daran für 12 Stunden im Ofen bei 100 °C getrocknet.

Präparation nach Mitsui und Fukuoka

Die Präparation nach Mitsui und Fukuoka erfolgt wie in der Literatur beschrieben.^[17] Hierzu wird eine definierte Menge an Trägermaterial und $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser gegeben und die Lösung für 3 Stunden gerührt. Im Anschluss daran wird der Feststoff abfiltriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und für 12 Stunden bei 100 °C im Ofen getrocknet.

Kombinierte Fällung von Träger und Aktivkomponente

Zu einer Lösung aus 12,66 g $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, 0,87 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (entspricht einem Verhältnis von $n(\text{La}_2\text{O}_3)/n(\text{ZnO})$ von 5/1) und 0,2587 g $\text{RuCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ in 250 mL destilliertem Wasser werden bei 70 °C, 70 mL einer 1 mol/L Natriumcarbonatlösung zügig hinzugefügt und die Reaktionslösung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und mit 500 mL destilliertem Wasser gründlich gewaschen. Der entstandene Filterkuchen wird im Anschluss daran für 12 Stunden bei 100 °C getrocknet.

Der Rohkatalysator wird daraufhin unter Luftatmosphäre mit 10 °C/min auf die entsprechende Temperatur erhitzt und diese für 3 Stunden gehalten. Nach erfolgter Abkühlung wird der Katalysator, wie im Folgenden beschrieben, mittels Wasserstoff reduziert.

Reduktion mittels Wasserstoff

Die Reduktion mittels Wasserstoff erfolgt in einem vertikalen Rohrofen unter Zuhilfenahme von Quarzglasreaktoren. Hierbei wird der Katalysator unter einem H_2 -Strom von 100 mL/min mit 5 °C/min auf 400 °C geheizt und die Temperatur für 3 Stunden konstant gehalten. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird der Reaktor für wenige Minuten mit 100 mL/min Argon gespült und ohne weitere Behandlung in der Reaktion eingesetzt.

Reduktion mittels Natriumborhydrid

Für die Reduktion mittels Natriumborhydrid werden 4 g des beladenen, unreduzierten Katalysators in 25 mL destilliertem Wasser suspendiert und im Anschluss daran das entsprechende Volumen ($n_{\text{Ru}}/n_{\text{B}}$) einer 0,5 mol/L Natriumborhydridlösung zugegeben. Die Suspension wird daraufhin für 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges NaBH_4 wird durch die Zugabe von 50 mL Ethanol gequencht. Der erhaltene Rückstand wird im Anschluss abfiltriert und bei 100 °C für 12 Stunden im Ofen getrocknet.

4.3 Präparation der Katalysatoren – Hydratisierung von Cyclohexen

Zeolithe

Die in dieser Arbeit verwendeten Zeolithe (H-ZSM5) wurden von der Firma BASF SE zur Verfügung gestellt und ohne weitere Vorbehandlung direkt in der Reaktion eingesetzt. Eine Tabelle der genutzten Zeolithe befindet sich im Anhang, Abschnitt 8.2.

Metalloxide

Die verwendeten Metalloxide (siehe Tabelle 27 im Anhang, Abschnitt 8.2) wurden ohne weitere Vorbehandlung in der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol untersucht.

4.4 Charakterisierung der Katalysatoren

Um verschiedene Phänomene besser deuten und bestimmte Eigenschaften der Trägermaterialien sowie Katalysatoren bestimmen zu können, werden diese mittels der nachfolgend aufgeführten Charakterisierungsmethoden untersucht.

BET

Die Messung der spezifischen Oberfläche wurde durch die Firma Quantachrome an einem *Quantachrome* AS-6 Gerät als Mehrpunkt-BET bei 77 K mittels N₂ durchgeführt. Hierzu wurden die Proben zuvor für 3 Stunden bei 350 °C unter Vakuum ausgeheizt.

DRIFTS

Die Katalysatorproben wurden mittels DRIFTS (Diffuse Reflexionsspektroskopie) untersucht. Hierzu wurde ein Referenzspektrum bei 30 °C unter Stickstoffatmosphäre genommen und die Probe im Anschluss daran mit einem Pyridin-gesättigten Stickstoffgasstrom bei 100 °C beladen. Nach einer einstündigen Beladung erfolgte eine Temperaturerhöhung auf 150 °C, 200 °C und 250 °C unter Stickstoffatmosphäre.

FT-IR

FT-IR Messungen (Fourier-Transformations-Infrarotspektrometrie) erfolgten unter Leitung von Dr. Jörg Engstler aus dem Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Schneider der Technischen Universität Darmstadt an einem *Thermo Scientific*, Modell: Nicolet 6700 mit ATR-Diamant.

H₂-TPR

Die Wasserstoff-TPR (temperaturprogrammierte Reduktion) wurde an einem TPD/R/O 1100 der Firma *Porotec* durchgeführt. Vor der Reduktion wurde die Probe unter Argon für eine Stunde ausgeheizt (20 mL/min, 200 °C) und im Anschluss daran eine Reduktion unter Verwendung von 20 mL/min 5,1 Vol.-% H₂ in Ar mit einer Heizrate von 5 °C/min auf 700 °C durchgeführt.

ICP-OES

ICP-OES-Messungen (optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma) wurden am Leibnitz-Institut für Katalyse e.V. durch Frau Simmula an einem *Varian* 715-ES ICP-Emmisionsspektrometer durchgeführt.

Korngrößenbestimmung

Die Bestimmung der Korngröße erfolgte an einem 22 COMPACT von *Fritsch* (Idar-Oberstein, Germany).

NH₃-TPD

Für Ammoniak-TPD-Messungen wurde ein Thermo Scientific TPD/R/O 1100 verwendet und die im Glasreaktor befindliche Probe vor der Beladung mit Ammoniak unter einer Heliumatmosphäre für 15 Minuten bei 650 °C (10 °C/min) ausgeheizt. Im Anschluss daran erfolgte bei 120 °C eine Beladung von Ammoniak (2 Vol.-% Ammoniak in Stickstoff, 10 mL/min) für eine Stunde, gefolgt von einer Desorption des physisorbierten Ammoniaks unter 100 mL/min Helium für eine Stunde. Nach erfolgreicher Desorption des physisorbierten Ammoniaks wurde die Probe unter 11 mL/min Helium mit 10 °C/min auf 650 °C gebracht.

TEM

TEM-Messungen (Transmissions-Elektronen-Mikroskopie) wurden im Fachgebiet der Materialwissenschaften an der Technischen Universität Darmstadt unter Leitung von Dr. Joachim Brötz an einem Transmissions-Elektronen-Mikroskop CM20 der Firma *FEI* durchgeführt.

TGA-MS

TGA-MS-Messungen (Thermogravimetrische Analyse mit gekoppeltem Massenspektrometer) erfolgten im Arbeitskreis Schneider der Technischen Universität Darmstadt an einem *Netzsch* TG 209 F1 Gerät mit einer Heizrate von 10 °C/min.

UV-Vis-Spektroskopie

UV-Vis-Spektren (ultraviolet and visible) der flüssigen Phasen wurden an einem Evolution 600 UV-Vis Spektrophotometer der Firma *Thermo Scientific* im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Schneider an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

XPS

Die XPS-Untersuchungen (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) wurden durch Frau Hirth von der BASF SE (*Material Physics: Surface Characterization*) unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen und einer Al_{Kα}-Röntgenquelle (1486,68 eV) durchgeführt.

XRD

XRD-Messungen (Röntgendiffraktometrie) erfolgten im Arbeitskreis von Prof. Dr. Albert durch Frau Dr. Hofmann. Hierbei wurde ein StadiP-Röntgendiffraktometer der Firma *Stoe & Cie. GmbH*, Darmstadt, Germany mit einem Ge[111]-Monochromator mit CuKα1-Strahlung ($\lambda = 1.540598 \text{ \AA}$) verwendet. Als Detektor fand ein Mythen1K der Firma *Dectris* (Baden, Schweiz) Einsatz.

In-situ-XRD Messungen erfolgten am StadiP-Röntgendiffraktometer der Firma *Stoe & Cie. GmbH*, Darmstadt mit einem Ge[111]-Monochromator mit MoKα1-Strahlung ($0,70930 \text{ \AA}$).

4.5 Selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen

Versuchsaufbau – Batchreaktor

Der schematische Versuchsaufbau der selektiven Benzolhydrierung im diskontinuierlichen Betrieb wird in Abbildung 25 dargestellt. Ein 300 mL Batchreaktor der Firma *Parr Instruments GmbH* (Modell 4560) dient hierbei als Reaktionsgefäß. Mit diesem lässt sich ein Druck bis zu 200 bar und eine Temperatur bis 350 °C realisieren. Flüssige Proben der organischen Phase können während der Reaktion durch eine im Reaktor platzierte Filterkerze (*Scientific Systems, Inc.* replacement filter, 2 μm) entnommen werden.

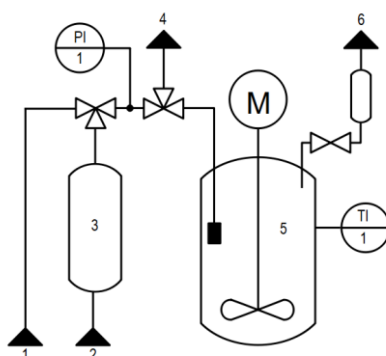


Abbildung 25: Schematisches Fließbild des verwendeten Batchreaktors während der selektiven Benzolhydrierung zu Cyclohexen im diskontinuierlichen Betrieb. 1) Argon, 2) Wasserstoff, 3) Gasburette, 4) Probeentnahme, 5) Reaktor, 6) Gasauslass.

Versuchsdurchführung - Batchreaktor

Die entsprechende Menge an Katalysator, 100 mL destilliertes Wasser (inklusive eventuelle Reaktionsmodifizier) sowie 50 mL Benzol werden in den Reaktor gegeben. Nach dem Verschließen wird dieser unter Rühren (1000 min^{-1}) drei Mal mit 10 bar Argon gespült und ein Restdruck von 2 bar im Reaktor belassen. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, wird der entsprechende Druck an Wasserstoff im Reaktor eingestellt und dadurch die Reaktion gestartet. Die Verwendung einer Filterkerze (*Scientific Systems, Inc.* replacement filter, 2 μm) im Inneren des Reaktors ermöglicht eine Probeentnahme der organischen Phase in bestimmten Zeitintervallen. Zur besseren Separierung der Phasen und der Gewährleistung, dass nur eine Probe der organischen Phase entnommen wird, wird bereits 2 Minuten vor Probeentnahme die Rührgeschwindigkeit auf 0 min^{-1} reduziert.

Versuchsaufbau – Kontinuierliche Reaktionsführung

Abbildung 26 zeigt ein schematisches Fließbild der verwendeten Apparatur zur selektiven Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb. Ein detailliertes Fließbild befindet sich in Abschnitt 8.4, Abbildung 95. Als Reaktor wird ein 300 mL Reaktor der Firma *Parr Instruments GmbH* verwendet, der es ermöglicht, Temperaturen und Rührgeschwindigkeiten zu variieren. Ein Fluss in Richtung des

Phasenseparators wird mithilfe des MFC1 erreicht, welcher kontinuierlich eine definierte Menge Gas ablässt und somit ein Druckgefälle in Richtung des Separators erzeugt. Die Verwendung einer selbst konstruierten, hydrophoben Filterkerze im Inneren des Reaktors begünstigt den Transport der organischen Phase aus diesem und lässt keine wässrige Reaktionslösung oder Katalysator aus dem Reaktor austreten. Der Einsatz einer zweiten HPLC-Pumpe (2) ermöglicht es, Wasser in den Reaktor zu dosieren oder die Reaktionslösung aus dem Phasenseparator im Kreislauf zu führen. Die Analyse der Reaktionslösung erfolgt unter Verwendung eines Online-Gaschromatographen (Shimadzu GC-2010 Plus mit Stempeldosierer).^[5-6]

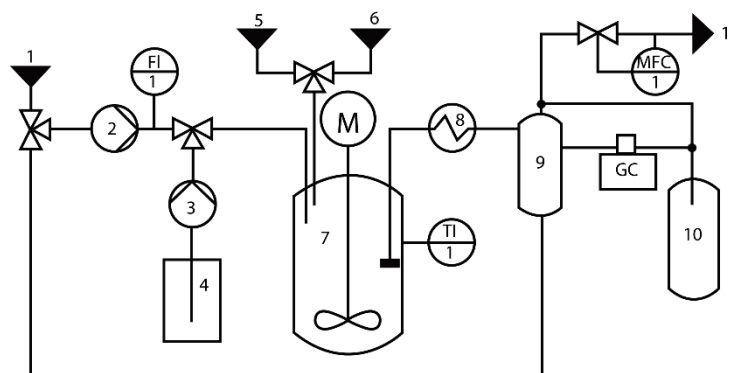


Abbildung 26: Schematisches Fließbild der verwendeten Apparatur zur selektiven Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb. 1 Nachdosierung Wasser, 2 und 3 Pumpe, 4 Benzolvorrat, 5 Wasserstoff, 6 Argon, 7 Reaktor, 8 Kühler, 9 Phasenseparator, 10 Abfall, 11 Gasauslass.

Versuchsdurchführung – Kontinuierliche Reaktionsführung

Der Katalysator und destilliertes Wasser werden vor Beginn der Reaktion in den Reaktor gegeben und die Apparatur luftdicht verschlossen. Nach dreimaligem Spülen mit Argon (10 bar) wird der Reaktor unter dem gewünschten Wasserstoffdruck auf die eingestellte Temperatur aufgeheizt. Ist die Temperatur erreicht, wird unter Verwendung einer HPLC-Pumpe Benzol in den Reaktor gepumpt und ein Gasfluss, in Abhängigkeit des Volumenstroms an Benzol, von 10 - 20 mL/min (MFC1) eingestellt.

4.6 Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol

Versuchsaufbau

Abbildung 27 zeigt ein vereinfachtes Fließbild des verwendeten diskontinuierlichen Reaktors zur Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol. Hierbei wird ein 300 mL Reaktor der Firma *Parr Instruments GmbH* verwendet. Dieser ermöglicht es bei verschiedenen Temperaturen und Drücken (max. 200 bar, 350 °C) zu arbeiten. Die im Reaktor befindliche Filterkerze (*Scientific Systems, Inc.* replacement filter, 2 μ m) ermöglicht eine Probeentnahme während des Versuchs in zeitlich definierten Abständen.

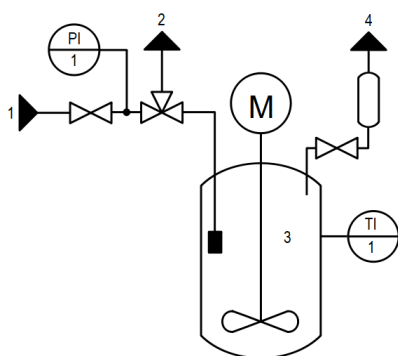


Abbildung 27: Schematisches Fließbild des verwendeten Batchreaktors während der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol im diskontinuierlichen Betrieb. 1) Argon, 2) Probeentnahme, 3) Reaktor, 4) Gasauslass.

Versuchsdurchführung

Vor Beginn des Versuchs werden die entsprechende Masse an Katalysator, 100 mL destilliertes Wasser und 50 mL Cyclohexen in den Reaktor gegeben. Nach dem Verschließen wird dieser drei Mal mit 10 bar Argon gespült, um gegenwärtige Luft aus dem Reaktor zu entfernen. Nach dem Spülen wird der Reaktor unter einer Rührgeschwindigkeit von 100 min^{-1} und 2 bar Argon auf die gewünschte Temperatur aufgeheizt und der Reaktionsstart durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit auf 1000 min^{-1} definiert. Die Probenentnahme der organischen Phase erfolgt über die Filterkerze im Inneren des Reaktors. Um eine Phasenseparation zu gewährleisten, wird die Rührgeschwindigkeit 2 Minuten vor der Probenentnahme auf 0 min^{-1} reduziert.

4.7 Analytik

4.7.1 Selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen

Offline-gaschromatographische-Analyse der diskontinuierlichen Reaktionsführung

Die während der Reaktion aus dem Reaktor entnommenen Proben wurden mit Hilfe eines Offline-Gaschromatographen (*Shimadzu-GC-2010 Plus*) aufgetrennt. Hierzu wurden jeweils $50 \mu\text{L}$ der Probe mit $950 \mu\text{L}$ Toluol verdünnt. Mit der verwendeten Methode (Dauer 12,5 min, Injektionsvolumen $0,5 \mu\text{L}$, Split 200°C , 24 mL/min He, Ofentemperatur 40°C ; 4 min, 20°C/min 150°C ; 3 min, FID 250°C , 30 m DB-WAX) werden die in Tabelle 7 aufgelisteten Retentionszeiten erhalten.

Tabelle 7: Organische Komponenten sowie deren zugehörige Retentionszeiten und verwendeten Kalibrierfaktoren der Offline-gaschromatographischen-Analyse.

Komponente		Retentionszeit [min]	Faktor (F) [mol/ μ V]
Benzol	Edukt	5,1	$2,4595 \cdot 10^{-8}$
Cyclohexen	Produkt	3,3	$2,6756 \cdot 10^{-8}$
Cyclohexan	Produkt	2,8	$2,5403 \cdot 10^{-8}$
Toluol	Lösungsmittel	6,9	-

Abbildung 28 zeigt ein beispielhaftes Chromatogramm mit den entsprechenden Komponenten. Bei keiner der aus dem Reaktor entnommenen Probe konnten andere Hydrier- (Cyclohexadien) oder Crackprodukte (1-Methyl-1-cyclopenten, n-Hexan) detektiert werden.

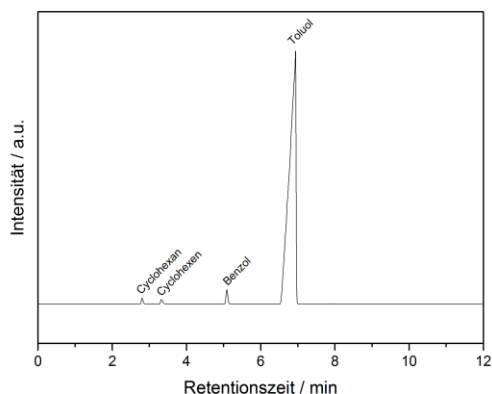


Abbildung 28: Beispielchromatogramm aller detektierten, organischen Komponenten der Offline-gaschromatographischen-Analyse der selektiven Benzolhydrierung.

Der Ausschluss präparativer Fehler während der Versuchsdurchführung erfolgt über eine modifizierte 100 %-Methode, wobei die gefundene Stoffmenge über den Normierungsfaktor N mit der Stoffmenge einer reinen Benzolprobe ($n_{0,BEN} = 0,563308 \text{ mol}$) normiert wird.

Bestimmung der Stoffmenge:

$$n_{i,t} = A_{i,t} \cdot F_i \left[\frac{\mu V \cdot \text{mol}}{\mu V} \right] \quad \text{Gleichung 4.1}$$

Bestimmung des Normierungsfaktors:

$$N = \frac{n_{0,BEN}}{\sum n_{i,t}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{mol}} \right] \quad \text{Gleichung 4.2}$$

Bestimmung des Umsatzes:

$$X_{BEN} = \frac{n_{o,BEN} - n_{BEN,t} \cdot N}{n_{o,BEN}} \quad \text{Gleichung 4.3}$$

Bestimmung der Selektivität:

$$S_{CHE} = \frac{n_{CHE,t} \cdot N}{n_{o,BEN} - n_{BEN,t} \cdot N} \quad \text{Gleichung 4.4}$$

Bestimmung der Ausbeute:

$$Y_{CHE} = X_{BEN} \cdot S_{CHE} \quad \text{Gleichung 4.5}$$

Online-gaschromatographische-Analyse der kontinuierlichen Reaktionsführung

Die Online-gaschromatographische-Analyse der organischen Phase während der kontinuierlichen Reaktionsführung erfolgte unter Verwendung eines *Shimadzu-GC 2010 Plus* mit einem aufgesetzten Stempeldosierer der Firma *M.A.T.*. Bei der verwendeten Säule handelte es sich um eine 30 m lange, 0,25 mm dicke DB-WAX, mit einer Filmdicke von 0,25 μm . Das injizierte Probenvolumen belief sich auf 1 μL und wurde mittels eines FID-Detektors (250 °C) analysiert. Die Aufspaltung des Stoffgemisches auf der Säule erfolgte bei einem Split von 400 und einer Ofentemperatur von 40 °C. Die Retentionszeiten der einzelnen Komponenten sowie die zugehörigen Kalibrierfaktoren befinden sich in Tabelle 8. Ein exemplarisches Gaschromatogramm ist in Abbildung 29 dargestellt.

Tabelle 8: Organische Komponenten sowie deren zugehörige Retentionszeiten und verwendeten Kalibrierfaktoren der Online-gaschromatographischen-Analyse.

Komponente	Retentionszeit [min]	Faktor (F) [mol/ μV]
Benzol	3,4	$2,2422 \cdot 10^{-13}$
Cyclohexen	2,3	$2,4638 \cdot 10^{-13}$
Cyclohexan	2,0	$2,5038 \cdot 10^{-13}$

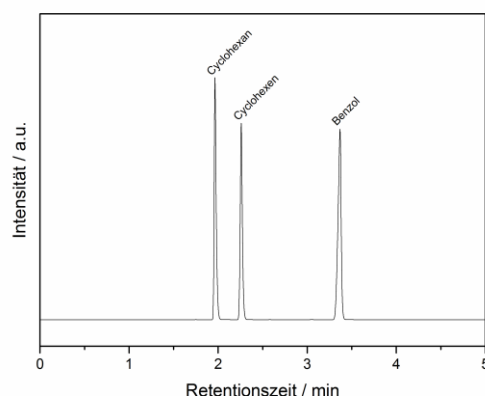


Abbildung 29: Beispielchromatogramm der Online-gaschromatographische-Analyse der kontinuierlichen Reaktionsführung unter den zuvor genannten Parametern.

Die Bestimmung der Stoffmengen der unterschiedlichen Komponenten erfolgt in Anlehnung an die Offline-gaschromatographische-Analyse über eine modifizierte 100 %-Methode. Die gefundene Stoffmenge wird dabei über einen Normierungsfaktor N , einer reinen Benzolprobe normiert. Die Berechnung von Umsatz, Selektivität und Ausbeute erfolgt über die zuvor angegebenen Gleichungen (Gleichung 4.3, Gleichung 4.4, Gleichung 4.5).

4.7.2 Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol

Offline-gaschromatographische-Analyse der diskontinuierlichen Reaktionsführung

Die Offline-gaschromatographische-Analyse der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol erfolgt unter Verwendung eines *Shimadzu-GC 2010 Plus* und der in Abschnitt 4.7.1 bereits beschriebenen Methode der diskontinuierlichen Reaktionsführung. Hierzu werden in verschiedenen Zeitintervallen $50\ \mu\text{L}$ einer dem Reaktor entnommenen Probe mit $950\ \mu\text{L}$ Toluol verdünnt. Die erhaltenen Retentionszeiten sind in der nachstehenden Tabelle aufgelistet.

Tabelle 9: Organische Komponenten sowie deren zugehörigen Retentionszeiten und verwendeten Kalibrierfaktoren der Offline-gaschromatographischen-Analyse.

Komponente		Retentionszeit	Faktor (F)
		[min]	[mol/ μV]
Cyclohexen	Edukt	3,3	$2,6756 \cdot 10^{-8}$
Cyclohexanol	Produkt	10,5	$2,8414 \cdot 10^{-8}$
Toluol	Lösungsmittel	6,9	-

Abbildung 30 zeigt ein Beispielchromatogramm der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol mit den dazugehörigen organischen Komponenten.

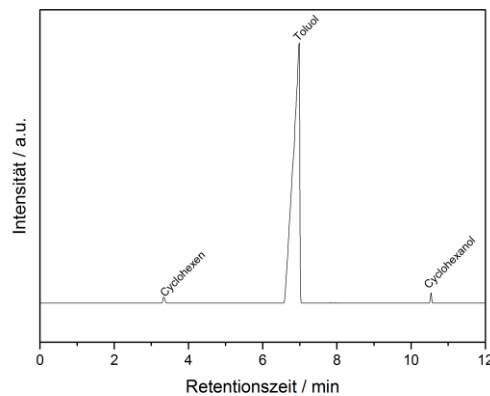


Abbildung 30: Beispielchromatogramm der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol im diskontinuierlichen Betrieb.

Aufgrund der Tatsache, dass keine Nebenprodukte im Produktspektrum nachgewiesen werden konnten, wird eine Selektivität von Cyclohexen zu Cyclohexanol von 100 % angenommen. Um dennoch präparative Fehler während der Durchführung ausschließen zu können, wird eine modifizierte 100 %-Methode angewandt, wobei die gefundene Stoffmenge auf die theoretische Ausgangsstoffmenge von Cyclohexen $n_{0,CHE}$ (0,493 mol) normiert wird.

Bestimmung der Stoffmenge:

$$n_{i,t} = A_{i,t} \cdot F_i \left[\frac{\mu V \cdot mol}{\mu V} \right] \quad \text{Gleichung 4.6}$$

Bestimmung des Normierungsfaktors:

$$N = \frac{n_{0,CHE}}{\sum n_{i,t}} \left[\frac{mol}{mol} \right] \quad \text{Gleichung 4.7}$$

Bestimmung des Umsatzes:

$$X_{BEN} = \frac{n_{0,CHE} - n_{CHE,t} \cdot N}{n_{0,CHE}} \quad \text{Gleichung 4.8}$$

Bestimmung der Ausbeute:

$$Y_{CHE} = X_{CHE} \cdot S_{CHOL} \quad \text{Gleichung 4.9}$$

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Das Katalysatorsystem Ru/La₂O₃-ZnO im diskontinuierlichen Betrieb

Auf Grundlage der Arbeiten von Schwab et al.^[52, 63, 88, 101, 144] wurde das Katalysatorsystem Ru/La₂O₃-ZnO im diskontinuierlich betriebenen Rührkessel näher untersucht. Dabei betrugen die maximal erreichten Ausbeuten, unter Verwendung eines Ru/La₂O₃-ZnO Katalysators sowie einer minimalen Menge an NaDCA, 21 %. Der Fokus der kommenden Abschnitte liegt auf einer katalysatorseitigen sowie reaktionstechnischen Optimierung der Ausbeute und Selektivität an Cyclohexen.

5.1.1 Einfluss der Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials La₂O₃-ZnO

Untersuchung der Trägerkatalysatoren unter Reaktionsbedingungen

Wie in Abschnitt 2.4 erläutert hat das Trägermaterial einen entscheidenden Einfluss auf die Bildung von Cyclohexen. Neben der wichtigsten Eigenschaft, die Struktur des Katalysators möglichst hydrophil zu gestalten, kann eine Träger-Aktivkomponenten-Wechselwirkung zur gewünschten Destabilisierung von Cyclohexen auf der Katalysatoroberfläche führen. Es gilt daher einen geeigneten Träger herzustellen, der die zuvor genannten Eigenschaften bestmöglich erfüllt.

Die Präparation der untersuchten Trägermaterialien erfolgte über eine Co-Fällungsmethode. Hierbei wurden die Metallnitratre unter Verwendung einer Natriumcarbonatlösung zunächst in die entsprechenden Carbonate überführt und anschließend durch eine Kalzinierung bei verschiedenen Temperaturen unter Luftatmosphäre in das oxidische Material (konstantes Verhältnis $n_{\text{La}_2\text{O}_3}/n_{\text{ZnO}} = 5/1$) überführt. Im Anschluss daran erfolgte über die *Incipient-wetness*-Methode eine standardmäßige Beladung des Trägers mit 2 Ma.-% Ru, gefolgt von einer Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre bei 400 °C (siehe Abschnitt 4.2). Abschnitt 4.5 erläutert die verwendete Vorgehensweise während der folgenden Versuchsdurchführungen. Als Standardbedingung zur Untersuchung des Trägermaterials wurde ein Druck von $p_{\text{H}_2} = 20$ bar, $m_{\text{Kat.}} = 1,5$ g, $m_{\text{NaDCA}} = 4$ mg sowie ein H₂O/BEN-Flüssigphasenverhältnis von 2/1 gewählt.

Abbildung 31 zeigt einen Anstieg der Aktivität mit einem Maximum bei einer Kalzinierungstemperatur von 800 °C. Eine weitere Erhöhung der Kalzinierungstemperatur hat eine Abnahme der Katalysatoraktivität zur Folge. Die Tatsache, dass eine Kalzinierungstemperatur von 500 °C noch keinen signifikanten Effekt auf die Aktivität hat (Vergleich ohne Kalzinierung) lässt die Vermutung zu, dass zu diesem Zeitpunkt noch keine oder nur eine geringe Umsetzung des Carbonates in die oxidische Form stattgefunden hat. Die Selektivitäten unterscheiden sich über den Verlauf des Umsatzes nur minimal. Die maximale Ausbeute von 22 %, bei einem Umsatz von 53 % und einer Selektivität von 42 % wird dennoch unter Verwendung einer Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials von 900 °C erreicht.

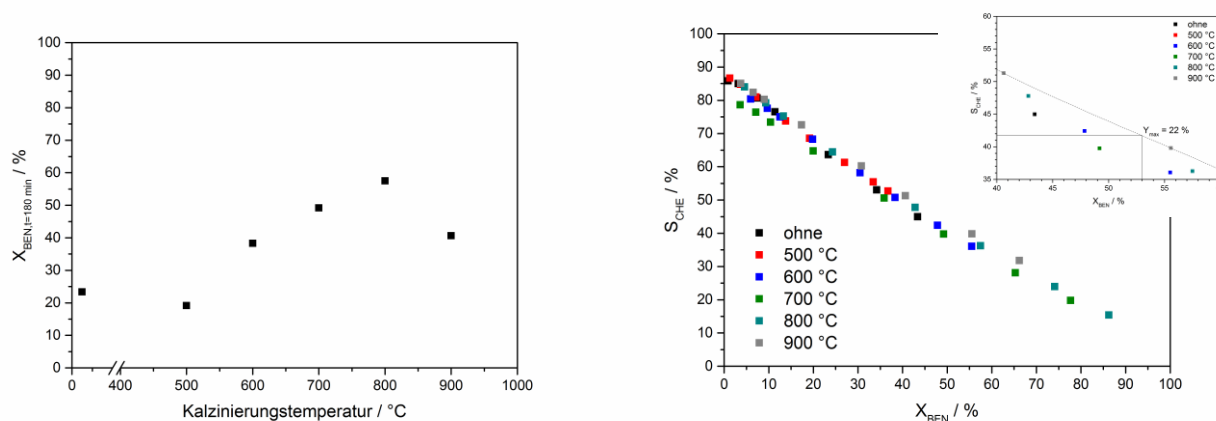


Abbildung 31: Einfluss der Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials. Links: Umsatz an Benzol nach einer Reaktionszeit von 180 min gegen die Kalzinierungstemperatur. Rechts: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm. Reaktionsbedingungen: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), $m_{\text{Kat.}} = 1,5 \text{ g}$, $m_{\text{NaDCA}} = 4 \text{ mg}$, $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{\text{H}_2} = 20 \text{ bar}$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

Charakterisierung von La₂O₃-ZnO(5/1)

Um eine Erklärung für die unterschiedlichen Aktivitäten hinsichtlich der verschiedenen Kalzinierungstemperaturen zu finden, wurden TGA-MS, TPO, XRD sowie N₂-Physisorptionsmessungen durchgeführt. Die thermogravimetrische Analyse (TGA-MS) des unbeladenen Trägers in Abbildung 32 weist drei deutliche Massenverluste auf. Der erste Verlust zwischen 150 °C und 250 °C ist oberflächengebundenem Wasser zuzuordnen. Die beiden anderen Verluste sind auf eine Umsetzung der Carbonatspezies in die oxidische Form des jeweiligen Trägermaterials zurückzuführen. Der Abgleich mit XRD-Messungen des Trägermaterials bei Temperaturen zwischen 300 °C und 500 °C zeigt eine Mischung aus oxidischen sowie Carbonat-Verbindungen von Lanthan auf, wie in Abbildung 33 dargestellt ist. Eine Bildung des gewünschten Zinkoxids kann zu diesen Zeitpunkten noch nicht beobachtet werden. Erst die weitere Temperaturerhöhung auf bis zu 900 °C führt zu einer zweiten Phasentransformation. Hierbei kommt es zur weiteren Umsetzung der restlichen Carbonatspezies zum oxidischen Trägermaterial unter Bildung von weiterem CO₂ sowie der Freisetzung von NO. NO entsteht dabei durch eine nicht vollständige Umsetzung des nitratischen Metallprecursors während der Co-Fällungsmethode und führt bei diesen Temperaturen zur Freisetzung von Stickstoffmonoxid. Eine Bestätigung der beiden Phasentransformationen (300 °C - 500 °C und 400 °C - 600 °C) erfolgt durch den Abgleich der Messung mit einer temperaturprogrammierten Oxidation (TPO), siehe Abbildung 32. Die Kalzinierungstemperatur von 900 °C führt zudem zu einem sehr kristallinen La₂O₃-ZnO Trägermaterial, wie durch die XRD-Messung bestätigt wird. In-situ-XRD-Messungen (siehe Anhang, Abschnitt 8.5, Abbildung 96) während des Aufheizens haben gezeigt, dass sich die Trägerprobe bis zu einer Temperatur von 250 °C in einem amorphen Zustand befindet und im weiteren Verlauf des Heizvorgangs, ab einer Temperatur von 850 °C, zum größten Teil in hexagonales Lanthanoxid überführt wird. Die weitere Temperaturerhöhung auf 900 °C führt schließlich zur vollständigen Bildung von Lanthanoxid sowie dem

gewünschten Zinkoxid. Vergleicht man die spezifische Oberfläche der unterschiedlich kalzinierten Trägermaterialien, sinkt die spezifische Oberfläche des Trägermaterials von 5,753 m²/g (500 °C) auf 0,636 m²/g (900 °C). Rodrigues et al.^[34] beschreiben einen ähnlichen Effekt. Hierbei wird für auf Al₂O₃ geträgerte Ru-Katalysatoren mit einer geringeren spezifischen Oberfläche eine erhöhte Ausbeute an Cyclohexen beobachtet. Die geringere Selektivität bei größeren BET-Oberflächen wird auf die höhere Porosität der Katalysatoren zurückgeführt, welche zur Folge hat, dass gebildetes Cyclohexen länger in Kontakt mit dem Aktivmaterial steht und die Wahrscheinlichkeit einer Readsorption und weiteren Hydrierung zu Cyclohexan begünstigt wird.

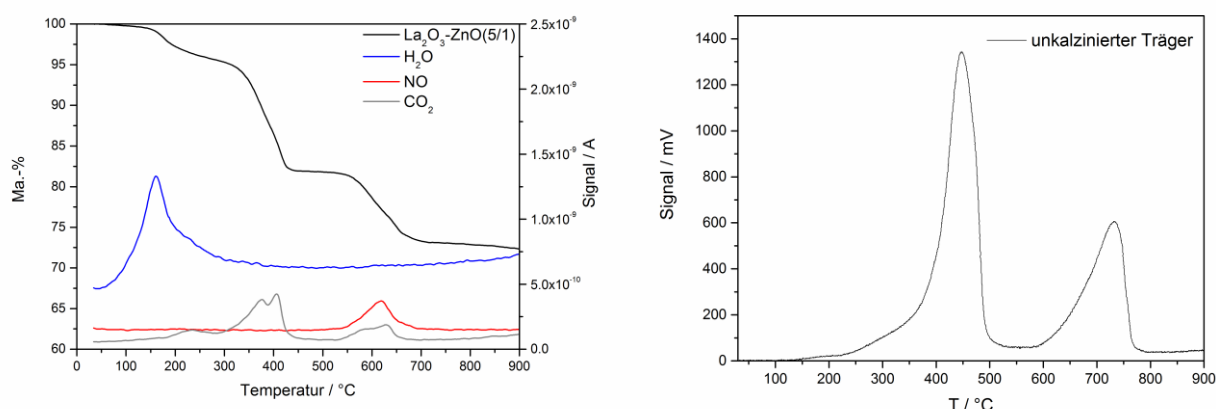


Abbildung 32: Links: TGA-MS des unkalzinierten Trägermaterials. Heizrate: 10 °C/min. Rechts: Temperaturprogrammierte-Oxidation des unkalzinierten Trägermaterials. Heizrate: 10 °C/min.

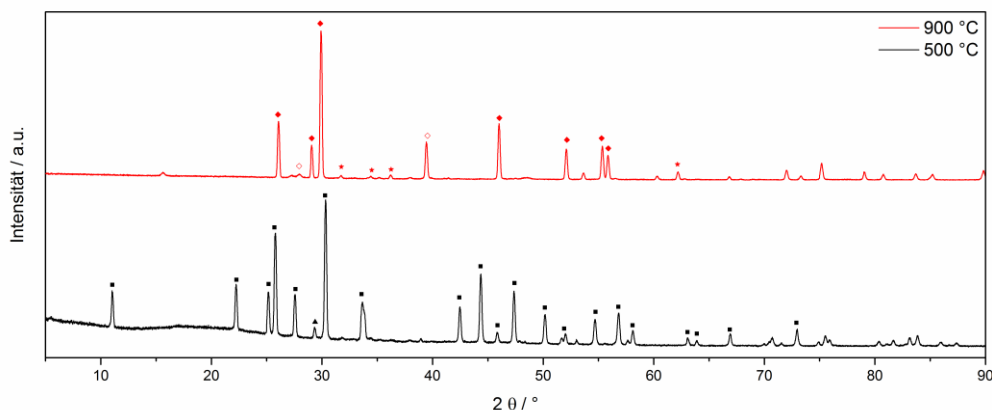


Abbildung 33: XRD-Aufnahme des Trägermaterials bei zwei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen (500 °C und 900 °C). Quadrat schwarz: La₂O₂(CO₃), Dreieck schwarz: NaNO₃, Raute rot: La₂O₃, Stern rot: ZnO, leere Raute rot: La(OH)₃.

Tabelle 10 stellt die aus der Untersuchung der Kalzinierungstemperatur ermittelten Ergebnisse zusammenfassend dar. Auf Grund der besseren Performance des Katalysators (Ausbeute 22,1 %, Kalzinierungstemperatur bei 900 °C) werden die im folgenden Verlauf der Arbeit verwendeten Trägermaterialien bei einer Temperatur von 900 °C kalziniert.

Tabelle 10: Zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ sowie der Performance des Katalysators $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$.

Kalzinierungstemperatur [°C]	spezifische Oberfläche [m ² /g]	Zustand	X _{t,60min} [%]	Y _{max} [%]
25	-	amorph	7,4	19,5
500	5,753	La_2O_3 , $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$	7,2	19,3
600	-	-	19,8	20,3
700	-	-	20,0	19,5
800	-	-	24,3	20,8
900	0,636	La_2O_3 , ZnO	17,4	22,1

5.1.2 Parameteroptimierung mittels statistischer Versuchsplanung

Ein Ziel der Arbeit ist die Optimierung der Reaktionsparameter unter Verwendung des Katalysators $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Dabei gilt es, die verschiedenen Parameter richtig anzuwenden und den Einfluss derer auf die Selektivität und Ausbeute an Cyclohexen zu überprüfen. In dieser Arbeit wurde mit der Software *Design of Experiments* (DoE) gearbeitet. Genauere Details zur Vorgehensweise der Software werden in Abschnitt 2.6 erläutert.

Die statistische Versuchsplanung

Die statistische Versuchsplanung dient als Werkzeug zur effizienten Planung und Auswertung von Versuchsreihen. Unter dem Aspekt, dass reale Versuche häufig sehr aufwändig und die Zahl der kontrolliert einstellbaren Parameter oft enge Grenzen aufweist, sind die bei der statistischen Versuchsplanung verwendeten Pläne in der Regel relativ einfach. Dafür kann es hierbei aber zu einer erschwerten Interpretation der Versuchsergebnisse durch eine Teststreuung kommen. Es ergeben sich typische Fragestellungen, wie die notwendige Stichprobengröße oder die Unterscheidung realer von scheinbaren Effekten.^[139]

Die zu untersuchenden Einflussgrößen

Bei den zu untersuchenden Einflussgrößen zur Maximierung der Ausbeute an Cyclohexen, unter Verwendung des Katalysators $\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, (Trägerkalzinierung bei 900 °C, Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO} = 5/1$) handelt es sich um den Druck, die Temperatur, die Masse an Katalysator, die Beladung an Ruthenium sowie der Menge an verwendetem NaDCA als Additiv. Anschließend muss der entsprechende Bereich sowie die Anzahl der zu variierenden Stufen vorgegeben werden. Die sogenannten Stufen sind festgelegte Zustände oder Sachverhalte für die jeweilige Faktoreinstellung. Jeder Faktor muss dabei auf mindestens zwei verschiedenen Stufen getestet werden, wobei der

Stufenabstand die Genauigkeit eines Effektes darstellt. Tabelle 11 stellt die verschiedenen Faktoren und den zugehörigen Variationsbereich zusammenfassend dar. Unter Verwendung eines optimalen Versuchsplans (Vorgabe: 32 Versuche) und der Ergänzung eines Zentrumpunktes mit vierfacher Realisierung, ergeben sich 36 durchzuführende Experimente. Der vollständige Versuchsplan ist im Anhang (Tabelle 37) dargestellt.

Tabelle 11: Definierte Einflussgrößen sowie deren Variationsbereich für die Durchführung der statistischen Versuchsplanung.

Einflussgröße	Einheit	Variationsbereich	Stufen
m_{NaDCA}	mg	0 - 10	6
p_{H_2}	bar	10 - 50	5
Ma.-%_{Ru}	Ma.-%	1 - 5	5
$m_{\text{Kat.}}$	g	0,5 - 3	6
T	°C	100 - 150	7

Basierend auf Erfahrungswerten bereits durchgeführter Vorexperimente, physikalischer Grenzen oder der Tatsache, dass keine Reaktionen unter Verwendung hoher Mengen an NaDCA und einer geringen Menge an Aktivspezies oder niedriger Temperaturen zu erwarten sind, wurden verschiedene Versuchskombinationen ausgeschlossen. Die genauen Eingrenzungen des Modells können Tabelle 12 entnommen werden.

Tabelle 12: Verbotene Kombinationen in der Erstellung des optimalen Versuchsplans unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung *Design of Experiments*.

Einflussgröße	Einheit	Bedingung
m_{NaDCA}	mg	< 5
T	°C	> 115
m_{NaDCA}	mg	< 9
Ma.-%_{Ru}	Ma.-%	> 1.5
m_{NaDCA}	mg	< 9
$m_{\text{Kat.}}$	g	> 0,9
p_{H_2}	bar	> 15
T	°C	< 155
Ma.-%_{Ru}	Ma.-%	> 1,5
T	°C	> 115

Ergebnis des Modells

Nach Durchführung der im Versuchsplan enthaltenen Experimente erhält man unter Anwendung einer quadratischen Auswertung den Zusammenhang der verschiedenen Einflussgrößen. Diese gibt, in Abhängigkeit der verschiedenen Einflussgrößen, die gesuchte Zielgröße (Ausbeute an Cyclohexen, relative Einflussfaktoren) als Gleichung an (Gleichung 5.1). Anhand von Gleichung 5.2 kann die vorhergesagte Ausbeute an Cyclohexen in Prozent berechnet werden.

$$Y_{CHE}^{2,35} = 1820,2 + \sum a_i \cdot c_i \quad \text{Gleichung 5.1}$$

$$Y_{CHE}^{2,35}[\%] = -9229,6 + \sum a_i \cdot f_i \quad \text{Gleichung 5.2}$$

Tabelle 13: Einfluss der verschiedenen Einflussgrößen als Ergebnis der Parameteroptimierung unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung (DoE) und xRu/La₂O₃-ZnO(5/1) als Katalysator (x = verschiedene Ma.-%_{Ru}). In allen Experimenten wurde ein Verhältnis von wässriger zu organischer Phase von 2/1 sowie eine Rührerdrehzahl von 1000 rpm verwendet.

a_i	Sum of squares	$p > F$	VIF	c_i	f_i
m _{NaDCA}	6,829·10 ⁵	0.0002	1,14	-220,11	-201,15
p _{H2}	1,615·10 ⁶	< 0.0001	1,23	+333,49	-75,92
Ma.-% _{Ru}	9050,04	0.6065	1,18	-23,93	-145,34
m _{Kat.}	6,16·10 ⁵	0.0003	1,31	+223,27	51,39
T	3,22·10 ⁶	< 0.0001	1,47	+522,9	180,05
m _{NaDCA} · p _{H2}	8,08·10 ⁵	< 0.0001	1,19	-291,16	-2,91
m _{NaDCA} · m _{Kat.}	1,064·10 ⁵	0.0874	1,46	-126,78	-20,28
m _{NaDCA} · T	1,2·10 ⁶	< 0.0001	1,44	+436,43	2,92
p _{H2} · T	3,85·10 ⁶	< 0.0001	1,23	+723,32	1,21
Ma.-% _{Ru} · m _{Kat.}	3,114·10 ⁵	0.0058	1,26	+190,54	76,21
p _{H2} ²	5,665·10 ⁵	0.0005	1,34	-330,46	-0,83
T ²	2,408·10 ⁶	< 0.0001	1,31	-738,69	-0,82

Die Vorzeichen der einzelnen Faktoren (c_i) geben den relativen Einfluss auf die Ausbeute an Cyclohexen an. Daraus ergibt sich, dass die Temperatur, der Druck sowie die Masse an verwendetem Katalysator den größten Einfluss auf die Bildung von Cyclohexen haben. Die Verwendung der in Tabelle 14 angegebenen Parameter führt somit zu einer Ausbeutesteigerung von 21 % auf 30 %. Weiter hat die

Optimierung der Reaktionsparameter gezeigt, dass der Gebrauch von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) und Wasser zum Verzicht zusätzlicher Additive im Reaktionsmedium führt.

Tabelle 14: Optimale Reaktionsbedingungen der selektiven Benzolhydrierung nach Durchführung der Parameteroptimierung unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung (DoE) und xRu/La₂O₃-ZnO(5/1) als Katalysator (x = verschiedene Ma.-%Ru). In allen Experimenten wurde ein Verhältnis von wässriger zu organischer Phase von 2/1 sowie eine Rührerdrehzahl von 1000 rpm verwendet.

Einflussgröße	Optimaler Parameter	Einheit
m _{NaDCA}	0	mg
p _{H2}	50	bar
Ma.-% _{Ru}	2	Ma.-%
m _{Kat.}	3	g
T	150	°C

Kontrollverfahren zur Bewertung des Modells

Die Beurteilung des erhaltenen Modells kann mit Hilfe der Varianzanalyse erfolgen, wobei verschiedene Wahrscheinlichkeitswerte berechnet werden. Diese dienen dazu, wahre von scheinbaren Effekten zu unterscheiden und liefern zusätzliche Informationen zur Güte des erhaltenen Modells. Hierbei handelt es sich um den Varianz-Inflations-Faktor (VIF), den p-Wert (*Probability value*), die Quadratsumme der Residuen (*sum of squares*) sowie das Bestimmtheitsmaß (*R-squared*). Einige dieser Kennzahlen des Kontrollverfahrens wurden bereits in Tabelle 13 dargestellt. Der VIF wertet die Korrelation der Variablen untereinander aus und gibt dabei an, ob mit einer Varianzverstärkung zu rechnen ist. Er dient somit als Maß für die Vergrößerung des Vertrauensbereichs im Vergleich zu einem idealen Versuchsplan. Der Idealzustand entspricht somit einem Wert von 1. Werte größer 5 sind als kritisch zu betrachten und ein Wert ab 10 ist praktisch nicht mehr auswertbar. Da alle VIF-Werte des Modells nahe dem optimalen Wert von 1 liegen, ist von einer geringen Varianzverstärkung auszugehen.

Der p-Wert bezeichnet die statistische Irrtumswahrscheinlichkeit für die Entscheidung einen Effekt als wahr oder falsch einzustufen. Die Grenze einen Effekt als wahr einzustufen liegt üblicherweise bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5 %, was einem p-Wert von 0,05 entspricht. Effekte mit einem p-Wert > 0,05 gelten als scheinbar und Effekte mit einem Wert < 0,05 als signifikant, wodurch der zugehörige Effekt als wahr eingestuft werden kann. Im erstellten Modell liegen 10 von 12 p-Werten unterhalb der Grenze von 0,05, so dass diese als wahr eingestuft werden können. Besonders auffällig ist der hohe Wert der Katalysatorbeladung (Ma.-%_{Ru}), welcher mit 0,6 deutlich über der statistischen Irrtumswahrscheinlichkeit liegt. Die Beladung an Ruthenium wird daher als scheinbarer Effekt eingestuft

und der zugehörige Term gilt als nicht signifikant. Folglich hat die Beladung keinen großen Einfluss auf die Ausbeute an Cyclohexen.

Die Quadratsumme (*Sum of squares*) der Residuen setzt sich aus einer zufälligen Streuung der Messwerte sowie einer nicht zufälligen Abweichung zusammen. Die Abweichung, welche nicht durch einen Zufall erklärbar ist, wird als Fehlanpassung (*LOF - Lack of Fit*) bezeichnet. Bei einem LOF-Test sollte der Prüfwert kleiner als die kritische Größe und somit die systematische Abweichung signifikant kleiner als die Streuung sein. Der signifikante LOF ($6,834 \cdot 10^5$) bei dem Modell lässt von einer Fehlanpassung der Werte ausgehen, welche durch eine chargenweise Herstellung der Katalysatoren entstehen kann. Die statistische Versuchsplanung geht von einer einzelnen Herstellung der Katalysatoren für jeden Versuch aus, um mögliche systematische Fehler während der Präparation auszuschließen und im Modell mit aufnehmen zu können.

Eine weitere Kennzahl ist das Bestimmtheitsmaß (*R-squared*), welches mit 0,9758 nahe dem optimalen Wert von 1 ist.

Genauigkeit der Vorhersage

Die Vorhersage der gesuchten Zielgröße (maximale Ausbeute an Cyclohexen - Y_{CHE}) für neue Einstellungen innerhalb des Faktorraums stellt eine der Hauptaufgaben der Software dar. Entscheidend für die Qualität ist hierbei die Abweichung zwischen dem erstellten Modell und der Realität. Um festzustellen, ob neue Ergebnisse mit hinreichender Genauigkeit vorhergesagt werden können, gibt es zahlreiche grafische Darstellungen innerhalb der Software, womit das Modell entsprechend bewertet und beurteilt werden kann. Dabei ist zu beachten, dass es bei diesen Analysen vielmehr um eine fachlich fundierte Interpretation der Ergebnisse, als um statistische Methoden geht.^[139]

Residual-Plots geben eine Auskunft über die Abweichung zwischen Vorhersage und dem erzielten Testergebnis. Große Abweichungen in diesen können beispielsweise durch einzelne Ausreißer, ein zu ungenaues Beschreibungsmodell, eine hohe Teststreuung oder einen veränderten Versuchsaufbau während der Experimente entstehen. Abbildung 34 stellt zwei typische Darstellungsformen zur Beschreibung der Abweichung des Modells dar. Links werden die vom Modell berechneten Werte (anhand Gleichung 5.2) mit den gemessenen Werten verglichen. Dabei sollte, wie in diesem Fall dargestellt, eine möglichst geringe Abweichung von der Geraden zu sehen sein. Ein weiteres wichtiges Diagnosewerkzeug wird in der Abbildung rechts gezeigt. So können große Abweichungen zwischen Vorhersage und erzielttem Messergebnis erkannt und folglich potenzielle Fehler aufgedeckt werden. Die Residuen sollten, wie hier dargestellt, in einem waagerechten Band liegen.

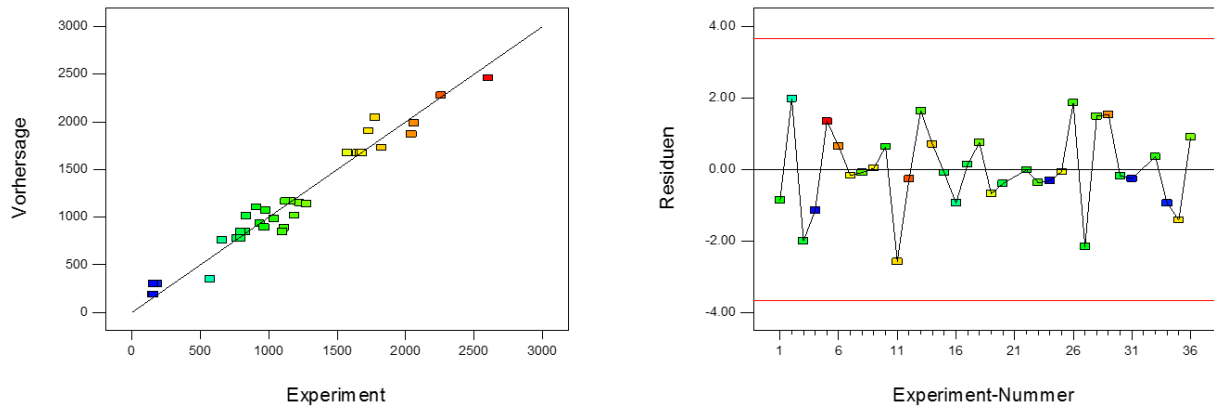


Abbildung 34: Abbildung der *Residual-Plots*. Links: Vorhersage gegen experimentellen Befund mit: $\text{Experiment}^{2,35}$ in [%] und Vorhersage berechnet aus Gleichung 5.2. Rechts: Residuen gegen Experiment-Nummer.

Als Maß für den Einfluss eines Punktes auf die Vorhersage aller Ergebnisse gehört die Löschiagnose, die sogenannte Cook's Distanz (siehe Abbildung 35). Ausreißer zeichnen sich dabei durch eine besonders große Distanz ab und sollten entsprechend überprüft werden. Werte größer 1 sind als kritisch anzusehen und können die gesamte Vorhersage verfälschen. Sie müssen daher auf ihre Genauigkeit überprüft und gegebenenfalls aus dem Modell entfernt werden. Ergibt sich eine starke Abhängigkeit der Residuen von den vorhergesagten Werten, kann eine Box-Cox Transformation angewendet werden. Im Box-Cox-Plot wird der Logarithmus der Summe der Fehlerquadrate (*Residual Sum of Squares*) als Funktion von Lambda aufgetragen, woraus sich ein optimaler Wert für Lambda ablesen lässt. In diesem Fall führt eine Power-Transformation mit einem Lambda von 2,35 zum Minimum der Residuen in der Kurve.

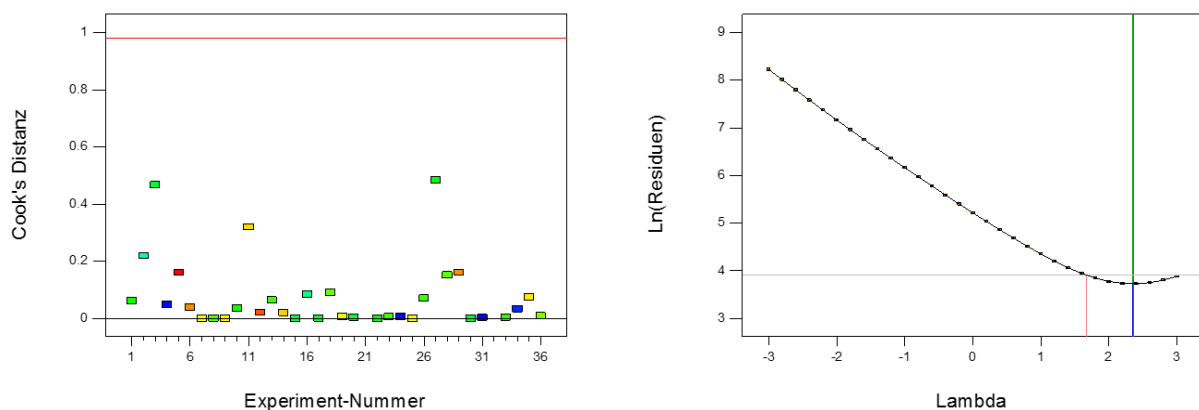
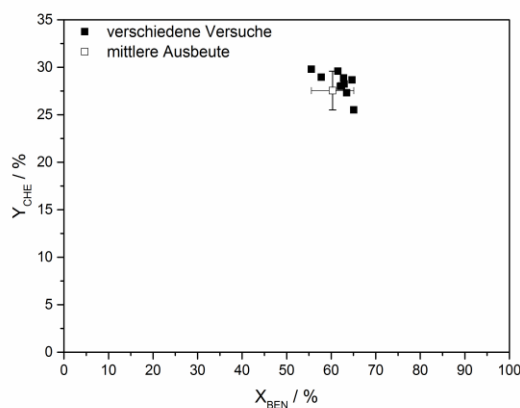


Abbildung 35: Darstellung der Cook's Distanz (links) und des Box-Cox-Plots – Power-Transformation (Lambda: 2,35) (rechts).

Eine weitere Möglichkeit den Fehler zu berechnen stellt die Wiederholung gleicher Experimente unter Verwendung unterschiedlicher Katalysatorchargen dar. Abbildung 36 zeigt den wahren Fehler unter Verwendung der in Tabelle 14 dargestellten, optimalen Reaktionsbedingungen. Das Modell sagt eine Ausbeute an Cyclohexen von 29,77 % bei einem Benzolumsatz von 60,76 % voraus. Tatsächlich wird im Mittel eine Ausbeute von $27,55 \pm 2,04$ % bei einem Umsatz von $60,3 \pm 4,76$ % erreicht (Abbildung 36). Damit gibt das erstellte Modell die zu erwartenden Zielgrößen in guter Näherung wieder und kann als wahr angenommen werden.



Tendenzen innerhalb des Modells

Abbildung 37 stellt das Ergebnis der Ausbeute und Selektivität zu Cyclohexen in Abhängigkeit der Temperatur sowie des Druckes an Wasserstoff dar. Es wird gezeigt, dass ohne den Einsatz von NaDCA als Reaktionsmodifizierer sowohl die Ausbeute (links) als auch die erreichte Selektivität bei der maximalen Ausbeute (rechts) hin zu höheren Temperaturen und Drücken ansteigt (Verlauf von blau nach rot).

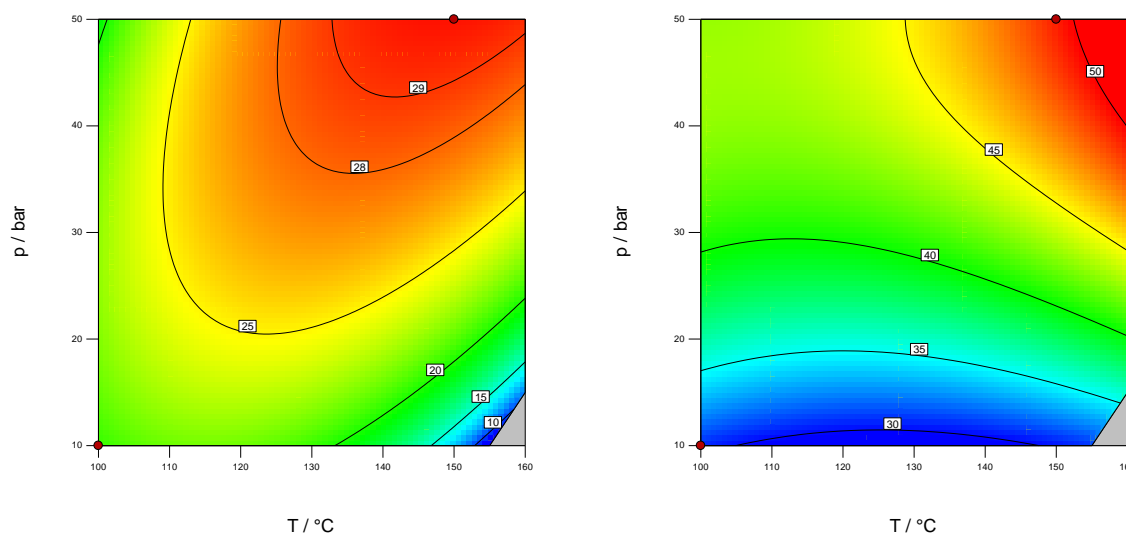


Abbildung 37: Konturplot der Ausbeute (links) sowie der Selektivität bei maximaler Ausbeute (rechts) an Cyclohexen unter Verwendung der optimalen Parameter in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes, wie in Tabelle 14 angegeben. Grauer Bereich entsteht durch die ausgeschlossenen Kombinationen.

Beim Vergleich der Anfangsselektivitäten nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten (unterschiedliche Umsätze) ist ein Anstieg dieser unter Verwendung minimaler Mengen NaDCA zu beobachten. Dieser Befund bestätigt die Arbeiten von Schwab et al.^[63, 101] Abbildung 38 stellt das Ergebnis in Abhängigkeit des Druckes und der verwendeten Menge an NaDCA, bei einer Temperatur von 150 °C und 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) dar. Die erhöhte Selektivität und Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit wird, wie durch Schwab et al. gezeigt werden konnte, auf eine Adsorption des Additivs NaDCA an den aktiven Rutheniumzentren zurückgeführt.^[101] Eine hohe Selektivität kann vor allem in der späteren Anwendung in einem kontinuierlichen Prozess von großer Bedeutung sein, da nur geringe Mengen des ungewünschten Folgeproduktes Cyclohexan entstehen. Die Problematik der geringeren Umsätze unter Verwendung des Additivs können beispielsweise durch ein höheres Rücklaufverhältnis der Reaktionsmasse kompensiert werden.

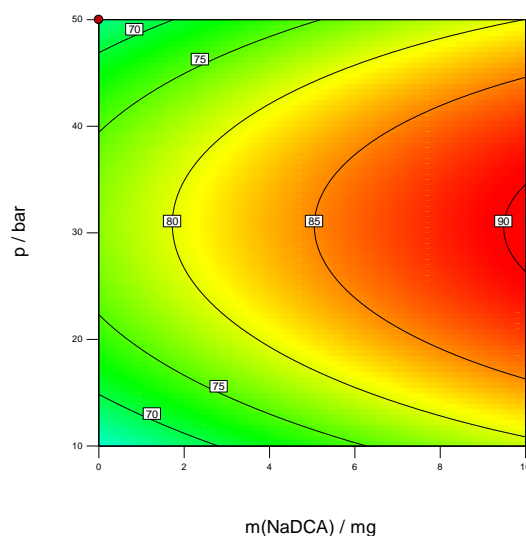


Abbildung 38: Konturplot der Selektivität an Cyclohexen nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten unter Verwendung der optimalen Parameter, in Abhängigkeit der Masse an NaDCA und des Drucks, wie in Tabelle 14 angegeben.

Die von Schwab et al. aufgestellte Annahme des selektivitätssteigernden Effekts sowie die Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit in Bezug auf die Verwendung von NaDCA kann durch die Hydrierung von Cyclohexen als Edukt bestätigt werden. Unter Verwendung der optimalen Reaktionsbedingungen (siehe Tabelle 14) kommt es bereits durch den Einsatz geringster Mengen des Additivs zu einer Abnahme der Aktivität des Katalysators und folglich der Cyclohexenverbrauchsgeschwindigkeit, siehe Abbildung 39.

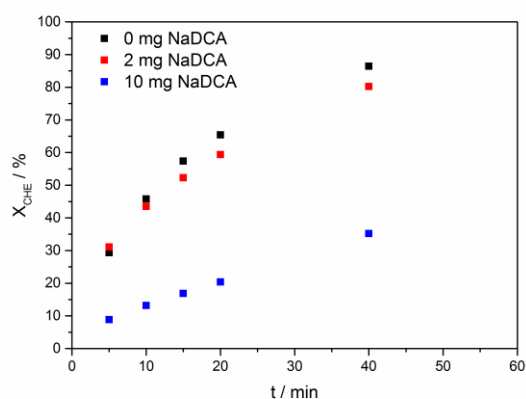


Abbildung 39: Hydrierung von Cyclohexen unter Verwendung verschiedener Mengen NaDCA. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H₂, 50 mL Cyclohexen, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

5.1.3 Das Katalysatorsystem 2Ru/La₂O₃-ZnO – Reaktionstechnische Einflüsse

Einfluss des Gesamtdrucks

Die Parameteroptimierung unter den in Abschnitt 5.1.2, Abbildung 37, dargestellten Bedingungen hat gezeigt, dass mit steigendem Gesamtdruck (hin zu 50 bar) eine Maximierung der Ausbeute an Cyclohexen erreicht wird und laut Vorhersage des Modells unter einer weiteren Druckerhöhung eine weitere Ausbeutesteigerung an Cyclohexen zu erwarten ist. Auf Grundlage dieser Erkenntnis wird im folgenden Abschnitt die selektive Benzolhydrierung unter den zuvor ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen (Tabelle 14) hinsichtlich des Drucks detaillierter untersucht.

Abbildung 40 zeigt eine ansteigende Selektivität bei der maximal zu erreichenden Ausbeute an Cyclohexen, hin zu 50 bar. Bei Drücken ab 50 bar erlangt die Cyclohexenausbeute ihr Maximum von 28 %, bei einem Benzolumsatz von 60 %. Eine ähnliche Beobachtung wurde bereits durch verschiedene Gruppen unter Verwendung rutheniumhaltiger Katalysatoren gemacht.^[40, 60, 64, 81, 107, 145] Es ist bekannt, dass bei der Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan über Nickelkatalysatoren die Reaktion nullter Ordnung in Bezug auf Wasserstoff ist, sobald der Druck 20 bar überschreitet.^[31]

Bei Betrachtung der Anfangsverbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff wird eine steigende Reaktionsgeschwindigkeit bis zu einem Gesamtdruck von 50 bar (siehe Abbildung 40 und Abbildung 41) beobachtet. Hu et al. berichten, dass es auf der Katalysatoroberfläche auf Grund der Konkurrenzadsorption von Wasserstoff, Benzol und Cyclohexen zwangsläufig zu einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Wasserstoffdruck kommen muss. Nimmt jedoch die Konzentration an Wasserstoff auf der Katalysatoroberfläche eine dominante Rolle ein, kommt es zu einer Verdrängung des Eduktes auf dieser, was im Folgenden zur Minderung der Reaktionsgeschwindigkeit führt.^[143] Somit ergibt sich eine Abhängigkeit der Oberflächenkonzentrationen in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeiten r_1 (BEN – CHE) und r_2 (CHE – CHA), wobei sich die Bildung von Cyclohexan formal aus der Totalhydrierung von Benzol sowie der Hydrierung von Cyclohexen zusammensetzt (Abschnitt 2.4, Abbildung 7).

$$r_1 = k_1 \cdot [\theta_{H_2}] \cdot [\theta_{BEN}]$$

$$r_2 = k_2 \cdot [\theta_{H_2}] \cdot [\theta_{CHE}]$$

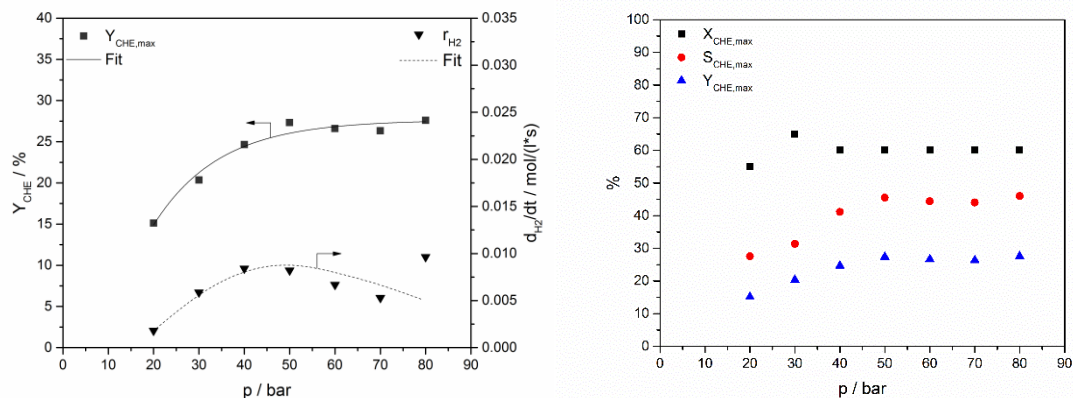


Abbildung 40: Maximale Ausbeute an Cyclohexen und Anfangsverbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff bei verschiedenen Drücken an H_2 (links). Maximale Ausbeuten an Cyclohexen sowie die zugehörigen Selektivitäten und Umsätze. Reaktionsbedingungen: 3 g $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$, 150 °C, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

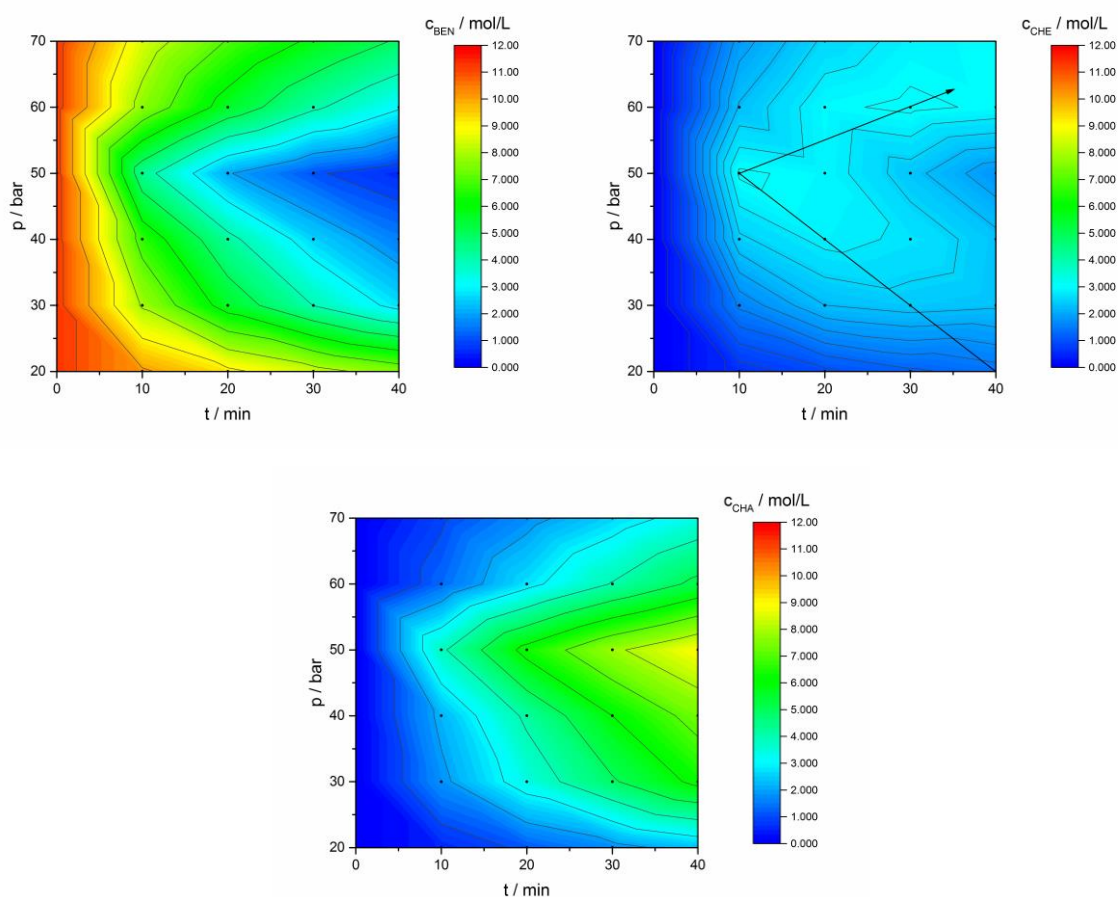


Abbildung 41: Konzentrations-Zeitverläufe der Komponenten Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan unter Verwendung verschiedener Gesamtdrücke an H_2 . Reaktionsbedingungen: 3 g $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$, 150 °C, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Ebenfalls diskutiert wird ein möglicher Wechsel des Mechanismus unter hohen Wasserstoffdrücken und folglich Konzentrationen auf der Katalysatoroberfläche (siehe Abbildung 8, Abschnitt 2.4.2.).^[146] Eine geringe Wasserstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche soll demnach eine direkte Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan begünstigen, wohingegen bei höheren Drücken die schrittweise Hydrierung über das gewünschte Intermediat Cyclohexen präferiert wird. Inwieweit diese Theorie der Wahrheit entspricht, lässt sich zum jetzigen Zeitpunkt nicht eindeutig klären. Betrachtet man jedoch die Bildungsgeschwindigkeiten von Cyclohexen und Cyclohexan in Abhängigkeit des Drucks, beobachtet man zwei Kurven mit jeweils einem Maximum bei unterschiedlichen Drücken. Die erhöhte Ausbeute an Cyclohexen resultiert folglich aus dem größer werdenden Verhältnis der beobachteten Verbrauchsgeschwindigkeit von $r_1/(r_2+r_3)$, siehe Abbildung 42. Da die Bildungsgeschwindigkeiten bei einem Druck von 80 bar dem zu erwartenden Verlauf nicht folgen, sind diese im Rahmen der vorliegenden Arbeit als Ausreißer der Messreihe anzusehen.

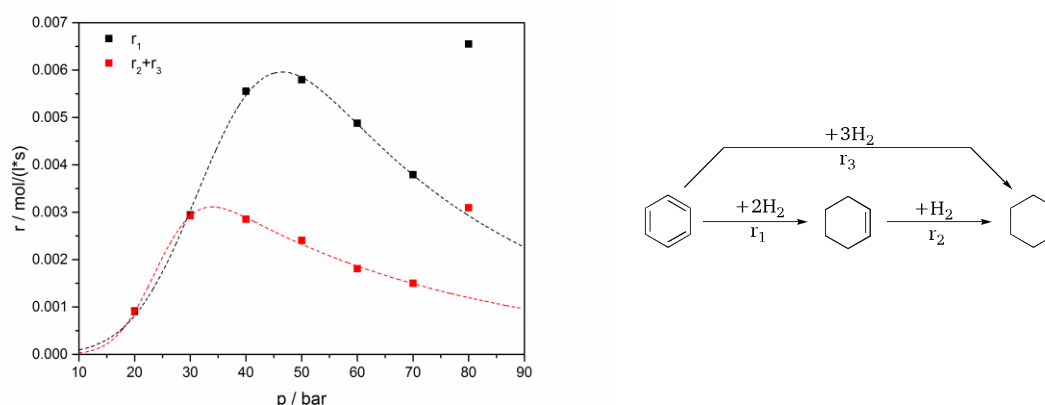


Abbildung 42: Bildungsgeschwindigkeiten von Cyclohexen und Cyclohexan (links) und mögliche Reaktionsschritte der selektiven Benzolhydrierung (rechts). Reaktionsbedingungen: 3 g $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Einfluss des Partialdrucks

Untersuchungen des Gesamtdrucks an Wasserstoff haben gezeigt, dass die Bildungsgeschwindigkeit an Cyclohexen bei einem Druck von 50 bar ein Maximum besitzt. Um den Einfluss der Wasserstoffkonzentration auf der Katalysatoroberfläche näher zu untersuchen, wird der Partialdruck an Wasserstoff bei einem Gesamtdruck von 50 bar variiert. Abbildung 43 zeigt die Reaktionsgeschwindigkeiten und maximal erreichten Ausbeuten an Cyclohexen in Abhängigkeit des Partialdrucks von H_2 , wobei eine deutliche Abhängigkeit zu erkennen ist. Die Ergebnisse bestätigen somit die Annahme, dass die Selektivität zu Cyclohexen eine Funktion der Oberflächenkonzentration der Edukte und Zwischenprodukte auf der Katalysatoroberfläche ist.

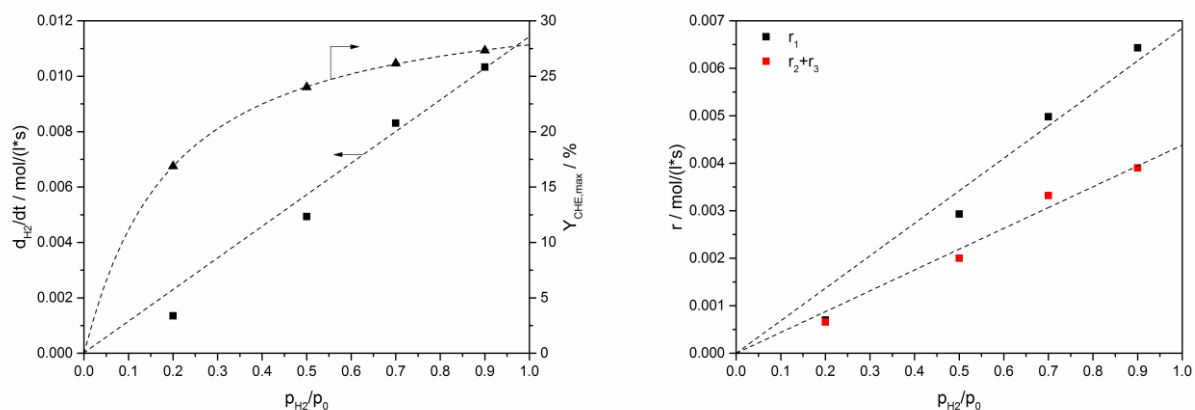


Abbildung 43: Maximale Ausbeute sowie Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Wasserstoff (links) und einzelne Bildungsreaktionsgeschwindigkeit r_1 und r_2+r_3 (rechts) als Funktion des Partialdrucks. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar Gesamtdruck, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Untersuchung auf Stofftransportlimitierung

Die Komplexität des Vier-Phasensystems erfordert eine detaillierte Untersuchung der verschiedenen, in Abschnitt 2.7.1 diskutierten Transportlimitierungen. Eine Porendiffusionslimitierung kann auf Grund der geringen spezifischen Oberfläche des Trägermaterials (La₂O₃-ZnO(5/1) kalziniert bei 900 °C; 0,636 m²/g, Abschnitt 5.1.1) ausgeschlossen werden. Daher gilt es sich genauer mit dem Übergang von gasförmiger und organischer Phase in die wässrige Phase sowie dem Transport der gelösten Komponenten auf die Katalysatoroberfläche zu beschäftigen. Gas-flüssige Stofftransportlimitierungen können durch eine Variation der Rührgeschwindigkeiten, wie bereits in Abschnitt 2.7.1 erläutert, näher untersucht werden. Abbildung 44 stellt die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit zwischen 100 min⁻¹ und 1600 min⁻¹ sowie die Selektivitäten zu Cyclohexen in Abhängigkeit des Umsatzes dar. Hierbei erkennt man, dass auf Grund der konstanten Verbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff unter den optimalen Reaktionsbedingungen (Tabelle 14) ab einer Rührgeschwindigkeit von 1000 min⁻¹ eine Stofftransportlimitierung von der gasförmigen in die flüssige Phase ausgeschlossen werden kann. Ursache hierfür ist, dass die Erhöhung der Rührgeschwindigkeit zu einem besseren Stoffübergang des Wasserstoffs von der Gasphase in die wässrige Phase sowie zu einer besseren Dispersion der Katalysatorpartikel und organischen Komponente in dieser führt.

Die Verwendung eines Reaktors mit Sichtglas ermöglicht eine Betrachtung der Dispersion der organischen Phase unter Reaktionsbedingungen. Somit können Aussagen über den Stoffübergang der organischen in die wässrige Phase getroffen werden. Es wird beobachtet, dass die Anzahl der organischen Tröpfchen mit steigender Rührgeschwindigkeit bis 1000 min⁻¹ auf 150 Tröpfchen pro 25 mm² ansteigt und keine signifikante Änderung bei höheren Drehzahlen zu beobachten ist. Dieser Befund steht dabei in Einklang mit den Selektivitäts-Umsatzdiagrammen. Diese zeigen, dass die

Rührgeschwindigkeit ab einer Drehzahl von 1000 min^{-1} keinen Einfluss mehr auf die Selektivität hat. Daraus kann geschlossen werden, dass die maximale Dispersion der organischen Phase im wässrigen Medium erreicht wurde. Die Tatsache, dass sich die Tröpfchengröße der organischen Phase mit steigender Rührgeschwindigkeit nicht weiter ändert und keine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zu beobachten ist lässt die Vermutung zu, dass der maximale Stofftransport der organischen in die wässrige Phase erreicht ist. Infolgedessen würde eine geringere Tröpfchengröße zwangsläufig zu einer größeren Austauschfläche mit der wässrigen Phase führen, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit weiter erhöht werden würde.

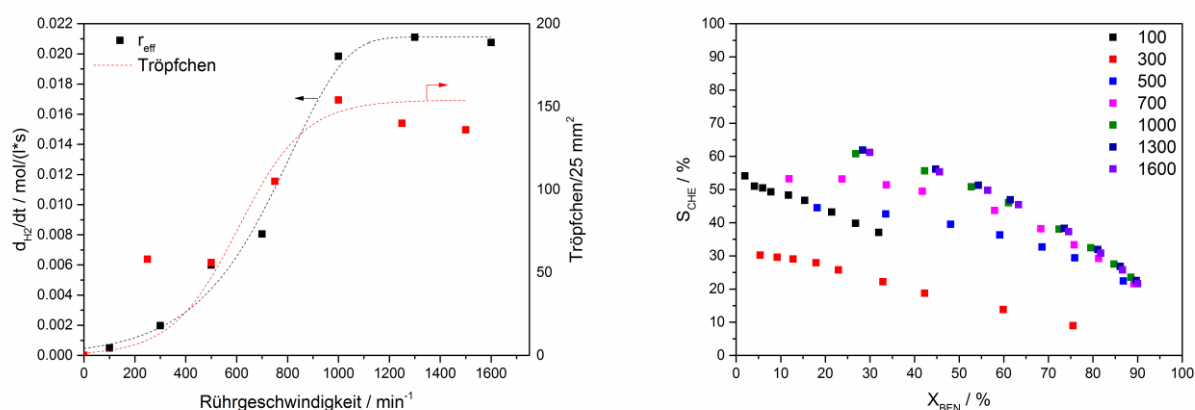


Abbildung 44: Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie Anzahl der organischen Tröpfchen unter Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit (links). Selektivitäts-Umsatzdiagramm unter Verwendung verschiedener Rührgeschwindigkeiten (rechts). Die entsprechenden Umsatz-Zeit sowie Umsatz-Ausbeutediagramme sind im Anhang dargestellt. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150°C , 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.

Die mittlere Tröpfchengröße der organischen Komponente kann somit unter Reaktionsbedingungen auf 0,27 mm bestimmt werden. Der bisher in der Literatur angenommene Wert von Odenbrand et al. belief sich auf einen Wert zwischen 0,05 - 0,14 mm.^[147]

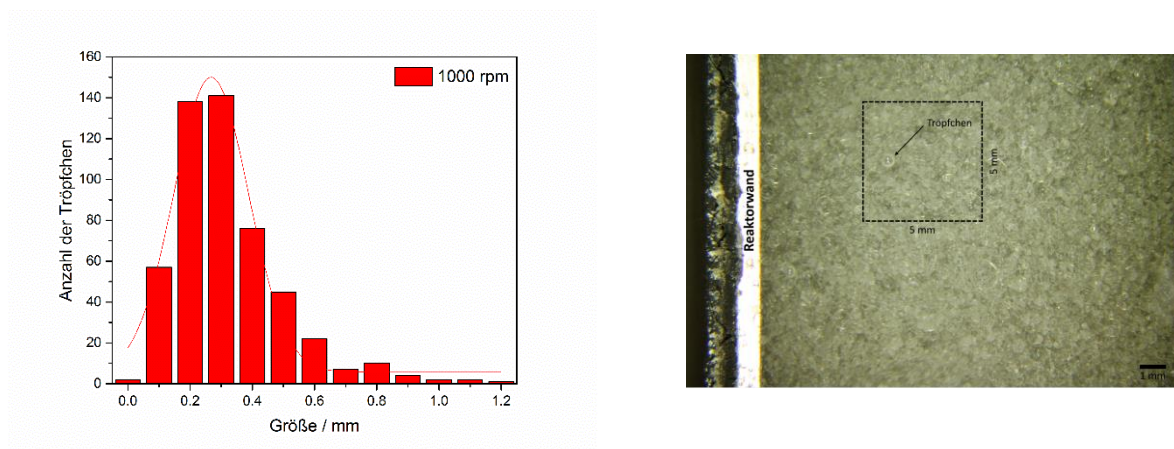


Abbildung 45: Mittlere Tröpfchengröße der organischen Phase unter Reaktionsbedingungen. Reaktionsbedingungen: 0,5 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150°C , 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.

Eine weitere Möglichkeit Stofftransportvorgänge näher zu betrachten liefert die in Abschnitt 2.7, Gleichung 2.2 genannte Carberry-Zahl. Sie beschreibt den Anteil des Stoffaustauschs zwischen flüssiger und fester Katalysatorphase. Eine Carberry-Zahl (Ca) kleiner 0,05 zeigt dabei an, dass der externe Stofftransport zu vernachlässigen ist. Die zur Berechnung benötigten Konstanten und experimentell bestimmten Daten befinden sich im Anhang, Abschnitt 8.3, Tabelle 30. Die in Abhängigkeit der Reaktionszeit und unter den optimalen Reaktionsbedingungen ermittelten Carberry-Zahlen sind in Abbildung 46 dargestellt, wobei diese über den Versuchszeitraum sehr klein und zu keinem Zeitpunkt größer als 0,05 sind, wodurch eine Stofftransportlimitierung von der flüssigen auf die feste Katalysatorphase ausgeschlossen werden kann. Dieser Befund deckt sich mit den Ergebnissen aus der Variation der Rührgeschwindigkeit. Die kleinen Werte der Ca -Zahl sind vor allem auf die geringe Katalysatorpartikelgröße ($10\ \mu\text{m}$) sowie die gute Dispersion dieser in dem Reaktionsgemisch zurückzuführen. Die beobachteten Ergebnisse stehen somit in Einklang mit den in der Literatur ermittelten Werten.^[31, 36, 47, 91, 107, 143]

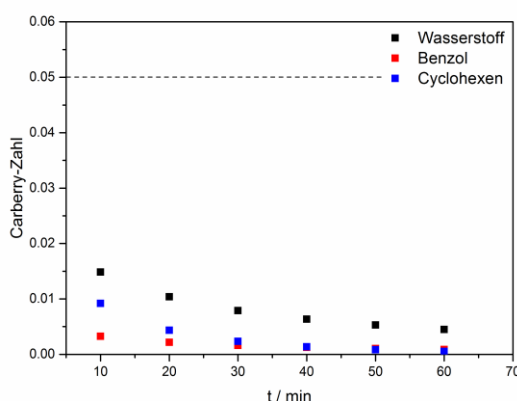


Abbildung 46: Berechnete Carberry-Zahlen in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $150\ ^\circ\text{C}$, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Erhöhung der Katalysatormasse

Laut Vorhersage des in Abschnitt 5.1.2 erstellten Modells hat neben der Erhöhung des Gesamtdrucks an Wasserstoff auch die Katalysatormasse einen großen Einfluss auf die Ausbeute von Cyclohexen. Auf Grund dessen wurden verschiedene Katalysatoren mit einem Rutheniumanteil von 1 Ma.-% und 2 Ma.-% präpariert und in unterschiedlichen Mengen in der diskontinuierlichen Reaktionsführung untersucht.

Abbildung 47 stellt die Umsatz-Zeit- sowie Selektivitäts-Umsatzverläufe der verschiedenen Experimente dar. Es lässt sich festhalten, dass durch Erhöhung der Katalysatormasse, unabhängig von der Beladung an Ruthenium, die Benzolverbrauchsgeschwindigkeit gesteigert wird. Dieser Befund ist vor allem auf das höhere Ru/Benzol-Verhältnis im Experiment zurückzuführen. Bei Betrachtung der Selektivitäts-

Umsatzdiagramme wird unter Verwendung eines 1 Ma.-%igen Rutheniumkatalysators eine Selektivitätssteigerung erzielt. Dies führt zu einer Ausbeutesteigerung der Reaktion von 28 % auf 33 % unter Verwendung von 6 g 1Ru/La₂O₃-ZnO ohne den Zusatz weiterer Additive. Entgegen des in Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Modells hat somit eine geringere Beladung eine höhere Selektivität und Ausbeute an Cyclohexen zur Folge. Beim Vergleich der gleichen Menge an Ruthenium im Reaktionsgemisch (3 g 2 Ma.-%Ru, 6 g 1 Ma.-%Ru) ist die höhere Selektivität vermutlich auf eine bessere Dispersität von Ruthenium auf der Katalysatoroberfläche zurückzuführen, was zur Erhöhung des hydrophilen Charakters des Katalysators führt, so dass sich eine stabilere Wasserschicht um diesen bildet.

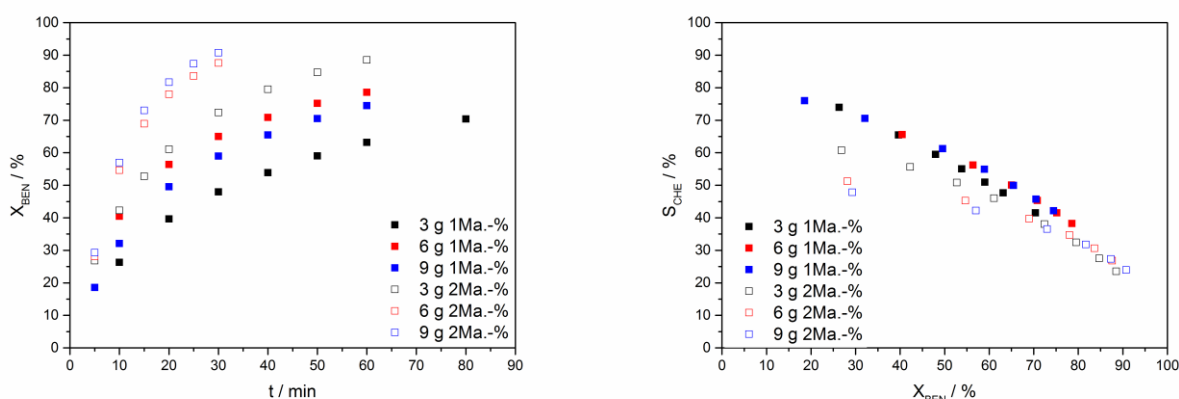


Abbildung 47: Einfluss der Masse an Katalysator. Reaktionsbedingungen: Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H₂, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Einfluss von La₂O₃-ZnO als Dispersionsmittel

Um eine größere Dispersion der organischen Phase sowie des Katalysators im Reaktionsgemisch zu erzielen wird der Einsatz verschiedener, inerte Metalloxide als Dispersionsmittel in der Literatur diskutiert.^[24] Neben einer höheren Dispersion soll eine Agglomeration des Katalysators unterbunden werden und so zu einer längeren Standzeit dessen führen. Daher wurden zu 3 g 1Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) zusätzlich 3 g des reinen Trägermaterials (La₂O₃-ZnO(5/1)) gegeben. Die größere Dispersion des Katalysators müsste demnach zu einer höheren Reaktionsrate führen. Entgegen der Erwartungen wird die Reaktionsgeschwindigkeit jedoch gesenkt und nimmt dabei keinen Einfluss auf die Selektivität zu Cyclohexen, siehe Abbildung 48. Grund für die Senkung der Reaktionsgeschwindigkeit könnte eine Ablagerung des zusätzlich eingesetzten Trägermaterials auf der Katalysatoroberfläche sein, was zu einer Bedeckung aktiver Rutheniumspezies führt. Resultierend daraus steht weniger Ruthenium zur selektiven Hydrierung von Benzol zur Verfügung. Bezüglich des gleichen Selektivitäts-Umsatzverlaufes der Experimente ist zu vermuten, dass die maximale Hydrophilie des Katalysators bereits erreicht ist und zusätzliches Trägermaterial zu keiner stabileren Wasserschicht um den Katalysator führt.

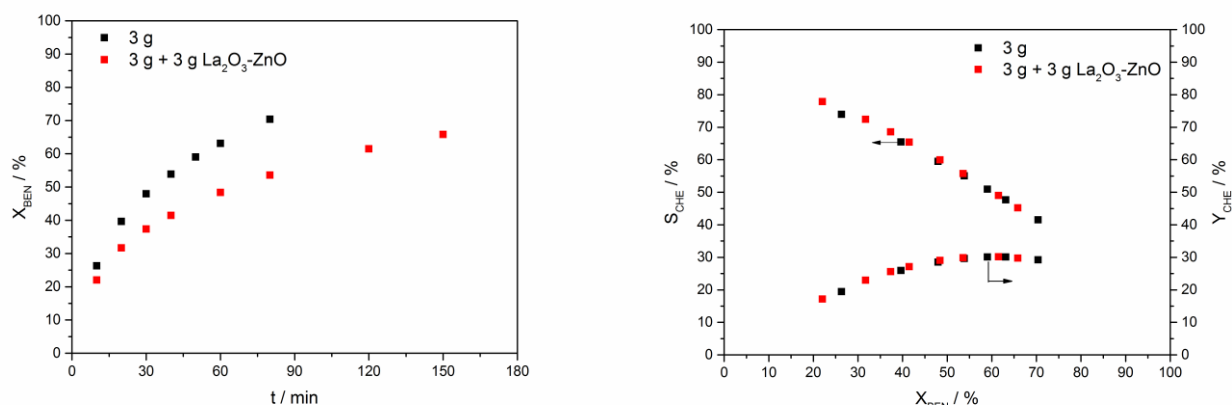


Abbildung 48: Einfluss der Masse an Katalysator und zusätzlichem Dispersionsmittel ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$). Reaktionsbedingungen: $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150°C , 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Untersuchung des Flüssigphasenverhältnisses Benzol zu Wasser

Abbildung 49 beschreibt den Einfluss des Volumenverhältnisses von Benzol zu Wasser unter Verwendung von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ als Katalysator und den aus der Parameteroptimierung ermittelten, optimalen Reaktionsbedingungen. Es ist zu erkennen, dass das Verhältnis der unterschiedlichen Phasen keinen Einfluss auf die Selektivität von Cyclohexen und somit auch nicht auf die Ausbeute zu Cyclohexen hat. Die beobachtete Abhängigkeit der Aktivität vom Volumenverhältnis ist auf die Tatsache der größer umzusetzenden Menge an Benzol, unter sonst identischen Reaktionsbedingungen ($m_{\text{Kat.}}$), zurückzuführen. Die erhaltenen Ergebnisse stehen somit in Einklang mit den in der Literatur gezeigten Resultaten.^[82, 101, 148] Auf Grund der höheren Aktivität gegenüber der Umsetzung von Benzol wird mit einem optimalen Verhältnis von Benzol zu Wasser von 1/2 gearbeitet.

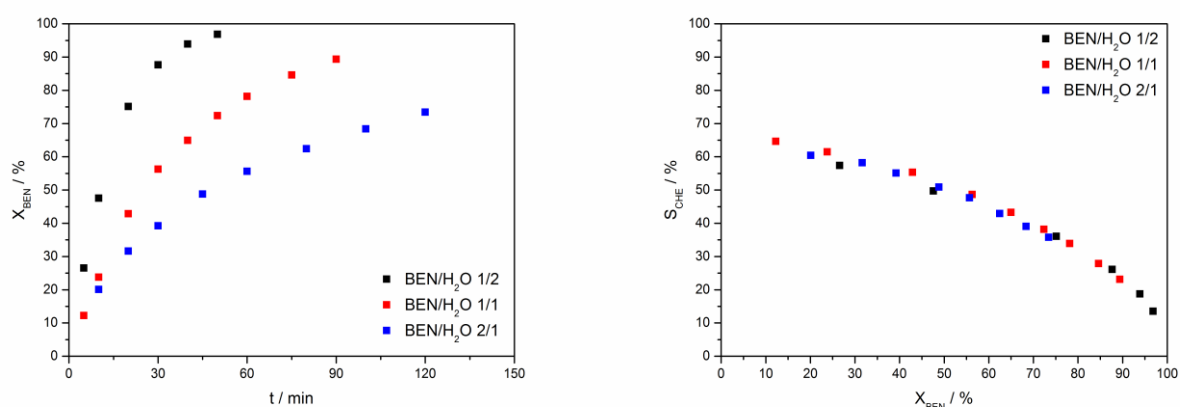


Abbildung 49: Einfluss des Verhältnisses von H_2O zu Benzol. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150°C , 50 bar H_2 , 1000 rpm, Gesamt-Reaktionsvolumen: 150 mL.

5.1.4 Das Katalysatorsystem 2Ru/La₂O₃-ZnO – Präparative Einflüsse

Der kommende Abschnitt beschreibt die Wirkung präparativer Einflüsse des Katalysators auf die selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen. Beginnend mit der Stoffmengenvariation innerhalb des Trägermaterials wird der Einfluss der Beladung des Katalysators, die Reduktion sowie die Verwendung verschiedener Rutheniumprecursor diskutiert.

Einfluss des Verhältnisses von La₂O₃/ZnO im Trägermaterial

XRD-Untersuchungen der verschiedenen, bei 900 °C kalzierten Trägermaterialien bestätigen eine erfolgreiche Präparation der binären Metalloxide in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen (Abbildung 50). Die entsprechenden Reflexe können eindeutig den Strukturen von La₂O₃ und ZnO zugeordnet werden. Des Weiteren kann durch eine quantitative Analyse der Röntgenpulverdiffraktogramme der Stoffmengenanteil der verschiedenen Oxide im Trägermaterial, wie in Tabelle 15 dargestellt wird, bestätigt werden.

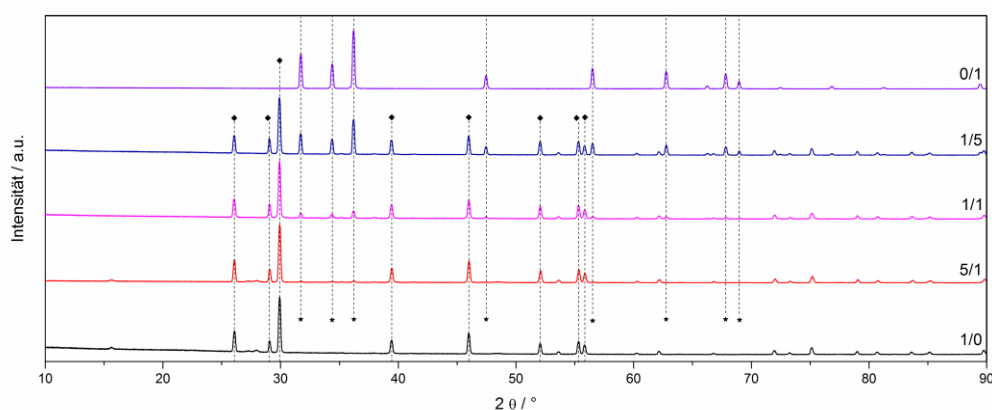


Abbildung 50: Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen Trägermaterialien. Verhältnis x/y gibt den theoretischen Stoffmengenanteil von La₂O₃ (Raute) zu ZnO (Stern) an.

Tabelle 15: Quantitative XRD-Analyse der verschiedenen Trägermaterialien.

$n(\text{La}_2\text{O}_3)/n(\text{ZnO})$ theoretisch	$n(\text{La}_2\text{O}_3)/n(\text{ZnO})$ absolut
0/1	0/1
0,2	0,18
1	0,89
5	4,75
1/0	1/0

Abbildung 51 zeigt den Einfluss des Stoffmengenverhältnisses von La_2O_3 zu ZnO im verwendeten Trägermaterial unter sonst identischen Reaktionsbedingungen. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Aktivität in direktem Zusammenhang mit der Stoffmenge an ZnO im Träger zusammenhängt und mit steigendem Anteil abnimmt. Die Verwendung der einzelnen Metalloxide als Trägermaterial führt dabei zum aktivsten ($2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3(1/0)$) sowie unreaktivsten ($2\text{Ru}/\text{ZnO}(0/1)$) Katalysator und die Selektivitäten dieser liegen deutlich unterhalb der Verwendung eines Mischoxides als Trägermaterial. Entgegen der Ergebnisse aus der Literatur lässt sich kein Zusammenhang der Stoffmenge an Zinkoxid im Trägermaterial und der Selektivität zu Cyclohexen erkennen. Hu und Chen et al.^[143] erreichten die maximale Ausbeute an Cyclohexen unter Verwendung eines Stoffmengenverhältnisses von La_2O_3 zu ZnO von 1/5 und Schwab et al.^[101] unter Verwendung eines Verhältnisses von 2,5/1 und 5/1. Grund für die Abweichung zu den gezeigten Ergebnissen kann der Einsatz zusätzlicher Additive (NaOH oder NaDCA) während der Reaktion sowie eine geringere Kalzinierungstemperatur ($500\text{ }^\circ\text{C}$) der Trägermaterialien sein. Wie vorherige Untersuchungen bereits gezeigt haben (Abschnitt 5.1.1), kann dies den Einfluss des Trägermaterials und somit den Verlauf der Reaktion entscheidend beeinflussen.

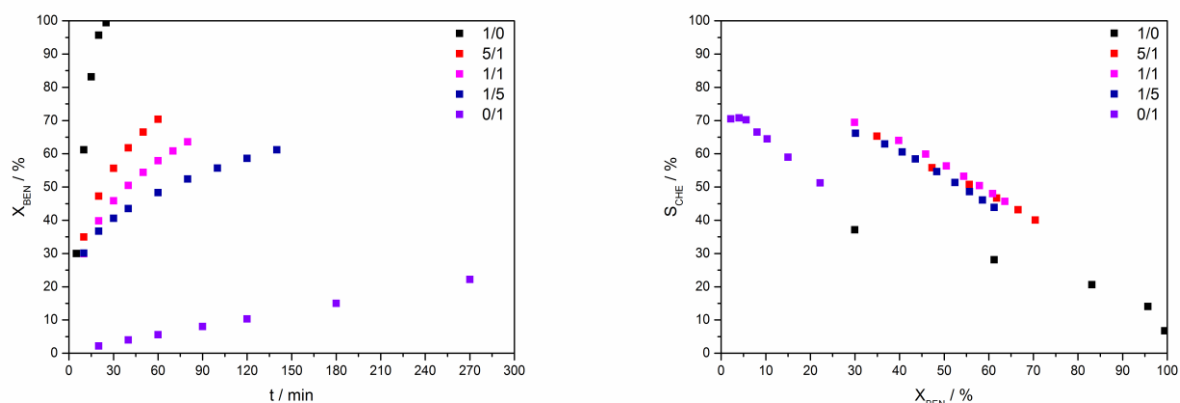


Abbildung 51: Einfluss des Verhältnisses $n(\text{La}_2\text{O}_3)/n(\text{ZnO})$ im Trägermaterial unter Verwendung von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Da das Trägermaterial scheinbar keinen signifikanten Effekt auf die Selektivität zum gewünschten Cyclohexen hat, wird auf Grund der höheren Aktivität mit dem Trägermaterial im Stoffmengenverhältnis $n(\text{La}_2\text{O}_3)/n(\text{ZnO})$ von 5/1 weitergearbeitet.

Untersuchung der Fällungsreagenzien zur Bildung von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Die standardmäßige Präparierung des Trägermaterials erfolgt über eine Co-Fällungsmethode mit Natriumcarbonat, ausgehend von den Metallnitraten $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, wie in Abschnitt 4.2 erläutert. Tabelle 16 gibt einen Überblick über die Fällungsreagenzien der im Folgenden dargestellten, unterschiedlichen Präparationen.

Tabelle 16: Unterschiedliche Fällungsreagenzien zur Untersuchung der Präparation von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$.

Bezeichnung	Metallprecursor	Fällungsreagenz
Fällung aus Nitraten	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	Na_2CO_3
Fällung aus Chloriden	LaCl_3 und ZnCl_2	Na_2CO_3
Fällung durch NaOH	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	NaOH

Abbildung 52 zeigt die zugehörigen Ergebnisse der Experimente unterschiedlicher Präparationsmethoden (Fällung aus Metallchloriden oder einer Fällung über die Bildung der Hydroxide). Der Vergleich der Selektivitäten über den Umsatz lässt keinen signifikanten Unterschied unter Verwendung der verschiedenen Präparationsmethoden feststellen. Ein deutlicher Anstieg der Aktivität ist bei der Fällung über das Hydroxid zu erkennen, welche vermutlich auf eine veränderte Oberflächenstruktur oder eine geringere Oberfläche des Trägermaterials zurückzuführen ist. Eine geringere Oberfläche führt dazu, dass sich die gesamte Menge an Ruthenium an der Oberfläche befindet und so zu einer sehr hohen Aktivität führt. Die höchste Ausbeute (30 % an Cyclohexen) wird unter Verwendung der bisherigen Standardmethode und Verwendung der Metallnitrats sowie einer Fällung über das Carbonat erzielt.

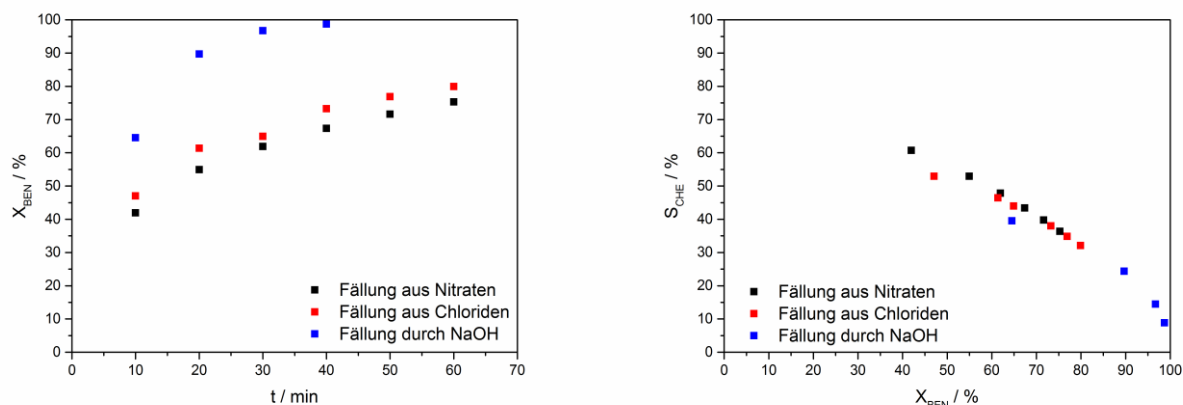


Abbildung 52: Einfluss der Fällungsmethode des Trägermaterials $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ unter Verwendung von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Untersuchung der Reduktionstemperatur

Abbildung 53 zeigt die Performance von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ als Katalysator unter Verwendung verschiedener Reduktionstemperaturen. Dabei durchläuft die Aktivität des Katalysators ein Maximum bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C. Entgegen des Trends der Aktivität nehmen die Selektivitäten mit steigender Reduktionstemperatur zu und es kommt zu keiner signifikanten Änderung ab einer Reduktionstemperatur von 400 °C.

Die steigende Aktivität des Katalysators kann mit einer zunehmenden Reduktion des eingesetzten RuCl_3 bei steigender Reduktionstemperatur erklärt werden. Es wird angenommen, dass der steigende Reduktionsgrad von Ruthenium zu einer besseren H_2 -Adsorption während der Reaktion führt, wodurch die Katalysatoroberflächenkonzentration von Wasserstoff steigt. Dies führt zu einer besseren Selektivität, wie bereits bei der Variation des Partialdrucks an Wasserstoff gezeigt werden konnte.^[149] Die abfallende Aktivität des Katalysators bei Reduktionstemperaturen über 400 °C wird laut Literatur auf eine mögliche Agglomeration der Rutheniumpartikel auf der Oberfläche des Katalysators zurückgeführt.^[108]

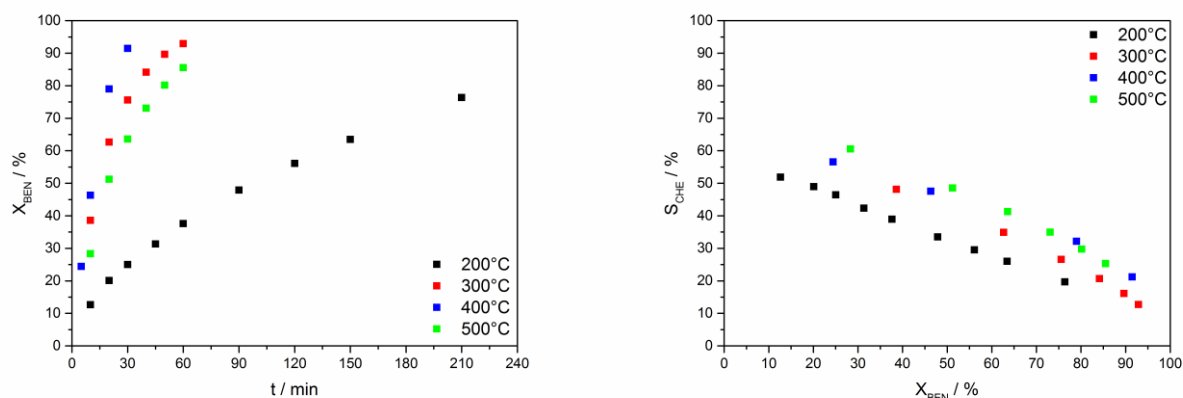


Abbildung 53: Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Performance von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150 °C , 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Um die aktive Rutheniumspezies auf dem Katalysator bestimmen zu können, wurde dieser mittels einer temperaturprogrammierten-Reduktion (TPR) sowie XPS-Messungen bei verschiedenen Reduktionstemperaturen charakterisiert. Bei der Untersuchung mittels TPR, wie in Abbildung 54 dargestellt, fallen die unterschiedlichen Reduktionspeaks (107, 183, 263, 371 °C) bis zu einer Temperatur von 400 °C sowie das negative Signal über 400 °C auf. Die Vergleichsmessung von unbeladenem Trägermaterial lässt die Ursache des negativen Signals auf eine Reduktion von Lanthanoxid-Verbindungen des Trägermaterials zurückführen. Grund für die Oxidation des Trägermaterials ist die schnelle Hydrolyse von Lanthanoxid während der Lagerung unter einer Luftatmosphäre.^[150]

Die verschiedenen Temperaturen während der Reduktion lassen dagegen auf eine schrittweise Reduktion des eingesetzten RuCl_3 schließen. Der erste Reduktionspeak kann einer Reduktion von RuCl_3 zugeordnet werden, welche in der Literatur im Bereich einer Temperatur von $92 - 111,3\text{ °C}$ angegeben wird.^[84, 86, 100] Für die Entstehung mehrerer Reduktionspeaks werden in der Literatur verschiedene Vorschläge postuliert. Zonetti et al. führen die Entstehung mehrerer Reduktionspeaks, unter Verwendung von Ru/CeO_2 , auf die verschieden starken Wechselwirkungen des Rutheniums und dem Trägermaterial zurück.^[68] Ein weiterer Vorschlag ist die Bildung von RuO_x -Spezies während der

Präparation des Katalysators, da auf Grund der sauren RuCl_3 -Lösung eine Hydrolyse zu $\text{Ru}(\text{OH})_3$ nicht ausgeschlossen werden kann. Wird der beladene Katalysator im Anschluss getrocknet, kommt es zur Bildung von RuO_x -Spezies. Zhang et al. beschreiben die Reduktion von RuO_x -Verbindungen bei einer Temperatur von 212 °C.^[71] Zusätzlich wird in Zusammenhang mit einer Zinkspezies eine Verschiebung der Reduktionspeaks hin zu höheren Temperaturen diskutiert. Dies könnte die Ursache für einen Peak bei 371 °C sein. Die Summe aller Effekte kann zu einem, wie in Abbildung 54 dargestellten, Reduktionsmuster führen.

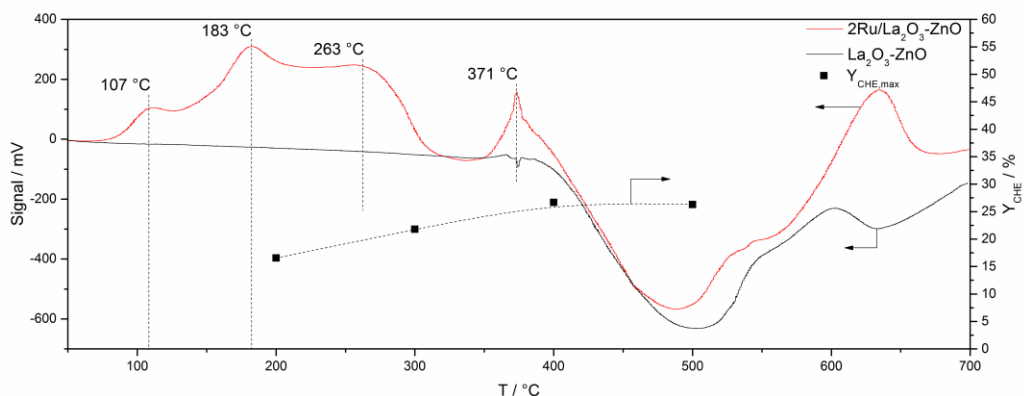


Abbildung 54: Temperaturprogrammierte-Reduktion des unreduzierten Katalysators $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ sowie des Trägermaterials $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$. Heizrate: 5 °C/min.

Um die durchlaufenden Oxidationszustände von Ruthenium, Lanthan und Zink während der Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen exakt bestimmen zu können, wurde eine XPS-Messung der unreduzierten Katalysatorprobe durchgeführt.

Abbildung 55 zeigt die bei unterschiedlichen Temperaturen aufgenommenen $\text{Ru}3d$ -Spektren sowie die Peakentfaltung bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C. Die einzelnen, temperaturabhängigen $\text{Ru}3d$ -Spektren sind im Anhang, Abschnitt 8.5, Abbildung 99 dargestellt. Die Analyse zeigt, dass das Ruthenium zu Beginn der Reduktion hauptsächlich als RuCl_3 und RuO_3 vorliegt und somit eine Oxidation zu unterschiedlichen RuO_x -Verbindungen während der Präparation angenommen werden kann. Die Erhöhung der Reduktionstemperatur auf 400 °C unter einer Wasserstoffatmosphäre überführt das Ruthenium in Anteile von Ru^0 , Restbestände von RuCl_3 , $\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, RuO_2 , RuO_3 sowie höher oxidierte Rutheniumspezies. Eine eindeutige Zuordnung der unterschiedlichen Rutheniumspezies kann auf Grund der Überlagerung mit dem Kohlenstoffpeak bei 290 eV nicht durchgeführt werden. XPS-Messungen bestätigen aber die Vermutung, dass das Ruthenium während der Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre unterschiedliche Oxidationszustände durchläuft und daher in der TPR verschiedene Reduktionspeaks entstehen. Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass das Ruthenium während der Reaktion in unterschiedlichen Oxidationszuständen vorliegt und nicht allein Ru^0 für die

hohe Aktivität und Selektivität gegenüber Cyclohexen verantwortlich ist. Ähnliche Beobachtungen wurden bereits in der Literatur erwähnt, wobei die Entstehung unterschiedlicher Oxidationszustände von Ruthenium für die hohe Performance des Katalysators verantwortlich gemacht wurde.^[53]

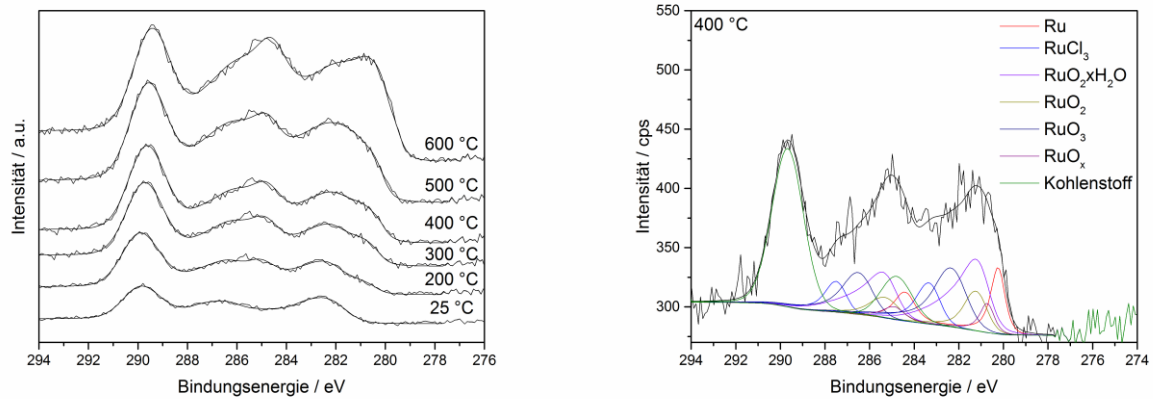


Abbildung 55: Ru3d-Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) unter einer Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie die Aufspaltung der verschiedenen Ru-Spezies bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C (rechts).

Wie bereits durch die Ergebnisse der TPR-Messungen vermutet wurde und in den XPS-Messungen jetzt bestätigt wird (siehe Abbildung 56), hydrolysiert Lanthanoxid an der Luft zu einer Mischung aus La₂O₃, La₂(CO)₃ und La(OH)₃, welches während der Reduktion unter Temperatureinfluss und Wasserstoff zurück in das rein oxidische Trägermaterial überführt wird.

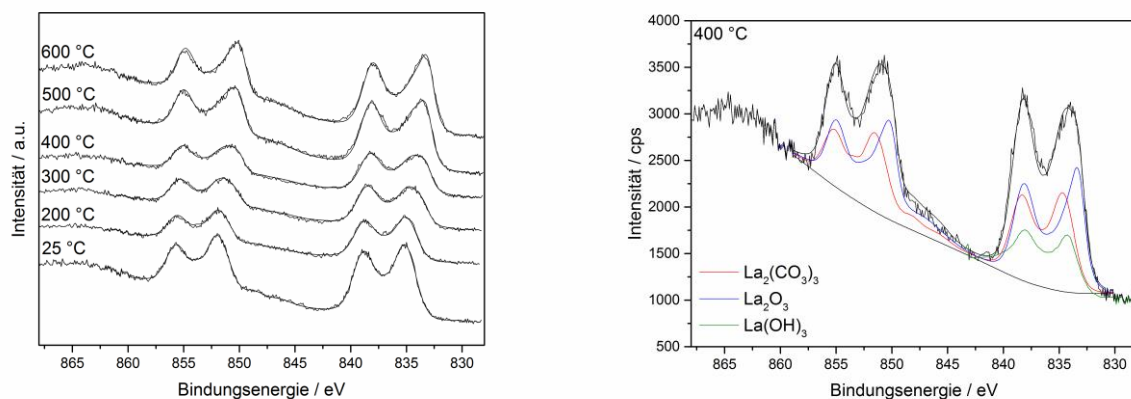


Abbildung 56: La3d-Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) unter einer Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie die Aufspaltung der verschiedenen La-Spezies bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C (rechts).

Abbildung 57 stellt den Verlauf der relativen Anteile des oxidischen Trägermaterials während der Reduktion unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen dar. Die Rückbildung zum

rein oxidischen Trägermaterial setzt bei einer Temperatur zwischen 200 °C und 300 °C ein. Der Temperaturunterschied zwischen TPR (Abbildung 54) und XPS-Messungen (Abbildung 57) ist auf die etwas abweichenden Reaktionsbedingungen während der Durchführung der Analysen zurückzuführen.

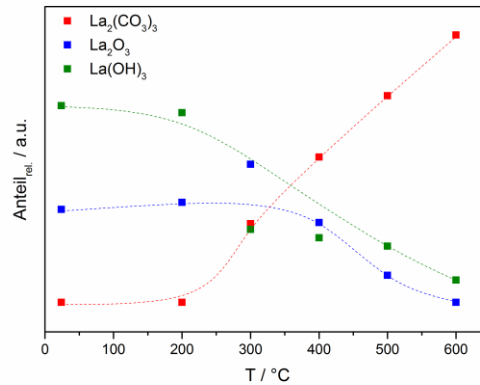


Abbildung 57: Relative Anteile von La₂O₃, La₂(CO₃)₃ und La(OH)₃ über den Verlauf der Temperaturerhöhung während der XPS-Messung.

Auf Grund der gleichen Bindungsenergie zwischen ZnO und Zn(OH)₂ lässt sich keine eindeutige Aussage darüber treffen, in welcher Form die Zn²⁺-Spezies im Trägermaterial vorliegt (Abbildung 58). Die vorher beschriebene Hydrolyse des Lanthanoxids lässt jedoch vermuten, dass Zink sowohl als ZnO wie auch als Zn(OH)₂ in diesem vorliegt.

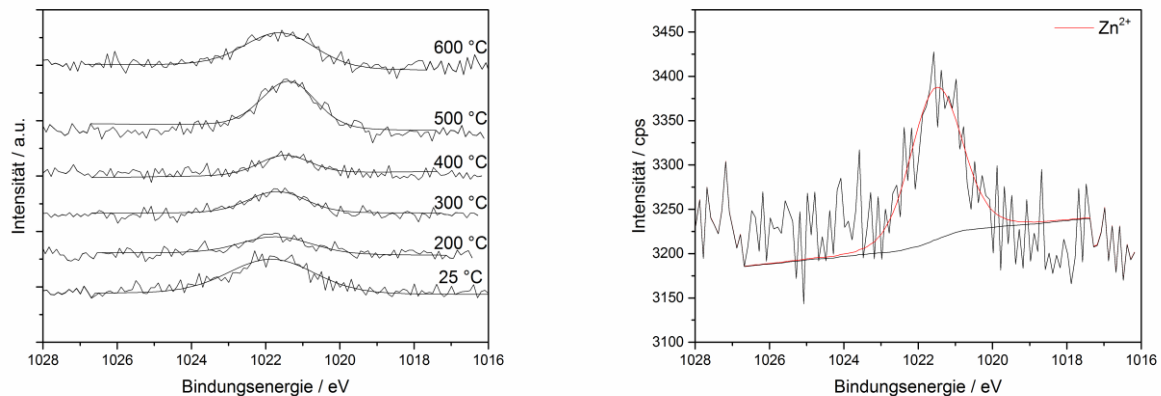


Abbildung 58: Zn2p3/2-Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) unter einer Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie die Aufspaltung der verschiedenen Zn-Spezies bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C (rechts).

Reduktion mittels NaBH₄

Die chemische Reduktion über Natriumborhydrid bietet eine alternative Reduktionsmethode gegenüber der Reduktion unter einer Wasserstoffatmosphäre. Hierbei wird in der Literatur neben der Reduktion

von Ruthenium die Bildung von Ruthenium-Bor-Legierungen diskutiert, welche einen positiven Effekt auf die Bildung von Cyclohexen haben sollen.^[41] Man geht davon aus, dass das Bor elementar sowie in seiner oxidischen Form auf der Oberfläche des Katalysators vorliegt. Zur Bildung der unterschiedlichen Spezies wird das in Abbildung 59 dargestellte Reaktionsschema postuliert.

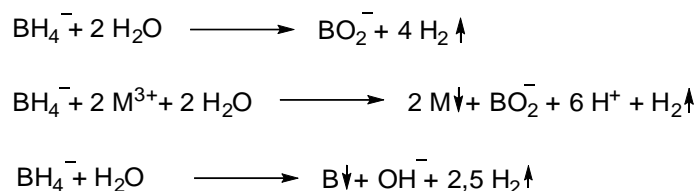


Abbildung 59: Reaktionsschema zur chemischen Reduktion von Ru^{3+} (M) unter Verwendung von NaBH_4 .

Abbildung 60 zeigt den Einfluss verschiedener Mengen an NaBH_4 während der Reduktion auf die Performance des Katalysators. Es lässt sich festhalten, dass der unter Wasserstoff reduzierte Katalysator eine deutlich höhere Aktivität gegenüber den chemisch reduzierten Katalysatoren besitzt. Der Aktivitätsverlust dieser Katalysatoren kann durch eine Erhöhung der eingesetzten Menge an Bor kompensiert werden, was jedoch keinen Einfluss auf die Selektivität des gewünschten Zielproduktes hat. Diese bleibt daher in allen Experimenten unterhalb der Selektivität der Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel.

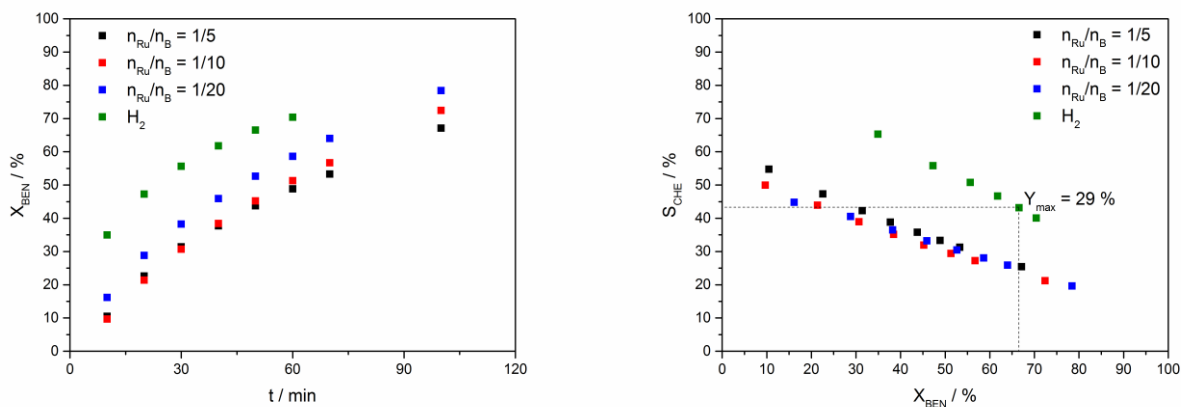


Abbildung 60: Einfluss von NaBH_4 als Reduktionsmittel auf die Performance von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$. Links: Umsatz-Zeit-Diagramm, rechts: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Einfluss des Rutheniumprecursors

Da in der Literatur wenig über die Wirkungsweise und den Einfluss verschiedener Rutheniumprecursoren auf die selektive Benzolhydrierung bekannt ist, befasst sich der folgende

Abschnitt mit dieser Fragestellung.

Milone et al.^[47] stellen keinen selektivitätssteigernden Effekt unter Verwendung gleicher Ru-Precursoren mit unterschiedlicher Partikelgrößenverteilung fest und führen dies auf eine Insensitivität der Reaktion zurück. Folglich muss die Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen entweder an gleichen Zentren oder Zentren mit gleicher Koordination stattfinden.

Beim Vergleich unterschiedlicher Precursoren zeigt sich hingegen, dass eine höhere Selektivität zu Cyclohexen unter Verwendung von RuCl_3 gegenüber der Benutzung von $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$ oder $\text{Ru}(\text{acac})_3$ beobachtet wird. Man nimmt an, dass die verbesserte Selektivität aus einer Bedeckung der stark bindenden Rutheniumzentren seitens der Chlor-Ionen stammt. Dieser Effekt führt zu einer bevorzugten Reaktion an schwach bindenden Rutheniumzentren, so dass das gebildete Cyclohexen leicht von der Oberfläche desorbieren kann. Ebenfalls wird über eine verbesserte Hydrophilie des Katalysators diskutiert. Diese entsteht durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasser und auf der Oberfläche adsorbierten Chlor-Ionen. Infolgedessen entsteht eine bessere Hydrathülle um den Katalysator.^[27, 47]

Auf Grundlage der zuvor beschriebenen Beobachtungen wird unter Verwendung von 2 Ma.-% Ruthenium auf $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ der Einfluss von RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$ sowie $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ untersucht. Die Ergebnisse in Abbildung 61 zeigen, dass durch die Verwendung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Rutheniumprecursor die Aktivität des Katalysators, im Gegensatz zu RuCl_3 und $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$, deutlich gesenkt wird. Die geringere Aktivität nimmt hierbei aber keinen Einfluss auf den Verlauf der Selektivitäten über den Umsatz, so dass in allen Experimenten eine maximale Ausbeute an Cyclohexen von 30 % erreicht wird.

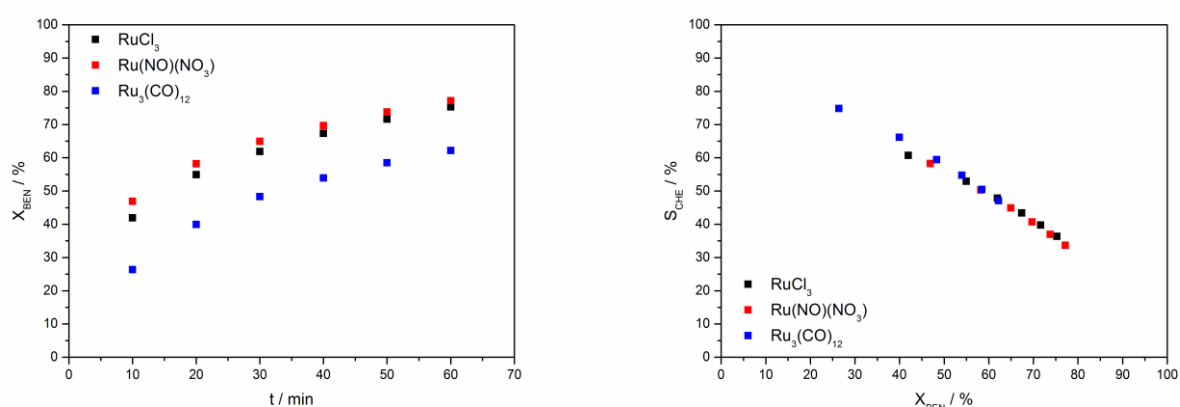


Abbildung 61: Einfluss verschiedener Rutheniumprecursoren auf die Performance von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Damit kann, entgegen der zuvor beschriebenen Vermutungen in der Literatur, ein positiver Effekt seitens Chlor-Ionen auf die Bildung von Cyclohexen oder eine Modifikation der Oberfläche nicht bestätigt werden.

Um eine Abhängigkeit der Rutheniumpartikelgröße auf die Selektivität von Cyclohexen zu untersuchen, wurden die Katalysatorproben mittels der Transmissionselektronenmikroskopie charakterisiert. Abbildung 62 zeigt eine exemplarische Aufnahme sowie die zugehörigen Partikelgrößenverteilungen mit entsprechender Gaussanpassung. Die ermittelten Partikelgrößen belaufen sich dabei auf 1 nm unter Verwendung von RuCl_3 , 5 nm bei $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$ sowie 1,3 nm unter Verwendung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Precursor. Somit können die Ergebnisse von Milone et al. hinsichtlich der unterschiedlichen Partikelgröße bestätigt, in Bezug auf die verschiedenen Precursoren jedoch widerlegt werden.^[47]

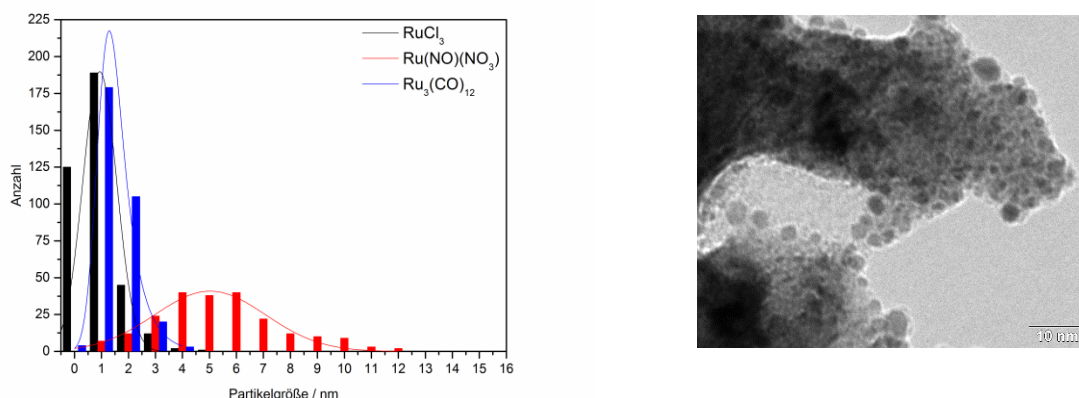


Abbildung 62: Rutheniumpartikelgrößenverteilung der verwendeten Katalysatoren $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ nach erfolgter Reduktion unter H_2 -Atmosphäre bei 400°C (links) sowie eine exemplarische TEM-Aufnahme unter Verwendung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Precursor (rechts).

Einfluss der Beladungsmethode

Neben den unterschiedlichen Rutheniumprecursoren kann die Beladungsmethode des Trägers ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf die Performance des Katalysators haben. Abbildung 63 beschreibt den Einfluss zwei verschiedener Beladungsmethoden unter Verwendung von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ als Trägermaterial. Die in Anlehnung von Mitsui und Fukuoka^[17] (siehe Abschnitt 4.2) durchgeführte Imprägnierung führt hierbei zu einem deutlich reaktiveren Katalysatorsystem gegenüber der standardmäßigen Beladung über eine *incipient-wetness*-Methode (Abschnitt 4.2), ohne die Verwendung zusätzlicher Additive während der Reaktion. Die höhere Aktivität wirkt sich hierbei negativ auf den Verlauf der Selektivitäten über den Umsatz aus, woraus eine geringere Ausbeute an Cyclohexen gegenüber der standardmäßigen Beladungsmethode resultiert.

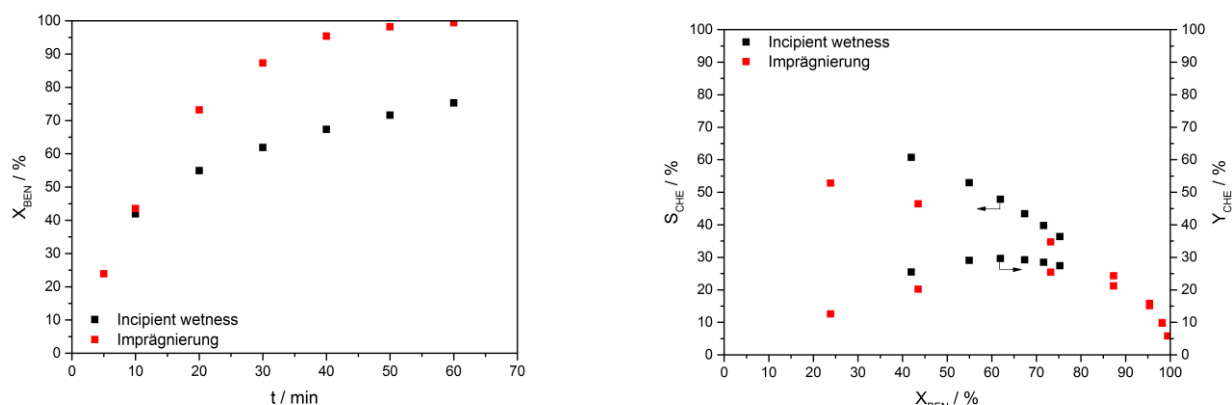


Abbildung 63: Einfluss zwei verschiedener Beladungsmethoden des Katalysators mit der Aktivkomponente Ruthenium, ausgehend von RuCl_3 . Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150°C , 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

5.1.5 Recyclingversuche von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ im diskontinuierlichen Betrieb

Experimentelle Untersuchung

Die Stabilität von Katalysatoren stellt neben der Selektivität eine der wichtigsten Eigenschaften für eine Anwendung im kontinuierlichen Betrieb dar. Die Durchführung der Experimente erfolgt unter den zuvor ermittelten optimalen Reaktionsbedingungen (Abschnitt 5.1.2, Tabelle 14). Nach jedem Versuchsdurchlauf wurde die organische Phase von dem Reaktionsgemisch abgetrennt und durch neues Benzol ersetzt. Um Veränderungen hinsichtlich der Aktivität des Katalysators beurteilen zu können, wurde dieser vor und nach der Reaktion mittels verschiedener Analysemethoden charakterisiert.

Abbildung 64 stellt die Ergebnisse des Recyclingversuches unter Verwendung von 3 g des Katalysators $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ grafisch dar. Über den Zeitraum von fünf Wiederholungen ist keine Änderung bezüglich der maximalen Ausbeute an Cyclohexen festzustellen. Allerdings nimmt die Aktivität des Katalysators über den Verlauf der Zyklen ab.

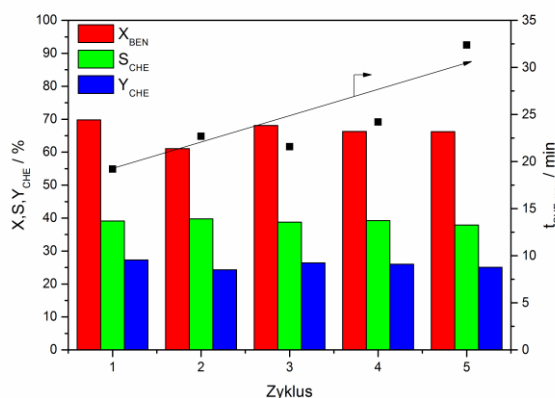


Abbildung 64: Recyclingversuche unter Verwendung von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ ohne Verwendung zusätzlicher Additive. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150°C , 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Charakterisierung von 2Ru/La₂O₃-ZnO vor und nach der Reaktion

Um die Deaktivierung des Katalysators besser deuten zu können, wurde dieser mittels verschiedener Charakterisierungsmethoden (XRD, FT-IR, TGA-MS, ICP-OES, TEM) vor und nach dem Reaktionszyklus untersucht.

Abbildung 65 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme des Trägermaterials (La₂O₃-ZnO(5/1)) sowie des Katalysators der Ein- (2Ru/La₂O₃-ZnO-E) und Ausbauprobe (2Ru/La₂O₃-ZnO-A) nach fünf Zyklen. Wie in Abschnitt 5.1.1, Abbildung 33 bereits gezeigt, kann das Trägermaterial bei einer Kalzinierungstemperatur von 900 °C in einer sehr kristallinen Form dargestellt und folglich nur Reflexe von La₂O₃ sowie ZnO beobachtet werden. Die Einbauprobe des Katalysators lässt bereits erste Veränderungen in der Katalysatorstruktur erkennen. Dabei kommt es neben den Reflexen von La₂O₃ sowie ZnO zur Bildung von LaOOH, La₂O₂(CO₃) und La(OH)₃. Grund für die Bildung der Hydroxide und Carbonate ist der basische Charakter von Lanthanoiden, die eine Absorption von Wasser und CO₂ aus der Luft unter Bildung von Carbonatanionen, Oberflächencarbonaten oder Hydroxiden begünstigen.^[151] Die Tatsache, dass kein charakteristischer Reflex für die Bildung von Ruthenium bei einem Winkel von $2\theta = 44^\circ$ zu beobachten ist, lässt eine hohe Dispersion des Rutheniums auf der Katalysatoroberfläche vermuten. Bei Betrachtung der Ausbauprobe des Katalysators kann festgehalten werden, dass die Präsenz von Wasser unter den gegebenen Reaktionsbedingungen die weitere Bildung der Hydroxide La(OH)₃, LaCO₃OH sowie Zn(OH)₂ begünstigt.

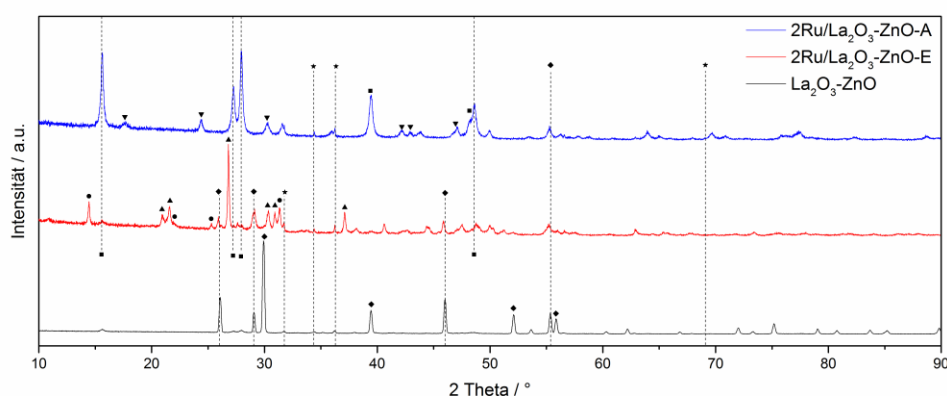


Abbildung 65: Röntgenpulverdiffraktogramme des Trägermaterials (La₂O₃-ZnO) sowie des Katalysators vor (2Ru/La₂O₃-ZnO-E) und nach dem Durchlauf des Recyclingtests (2Ru/La₂O₃-ZnO-A). Die molare Zusammensetzung des Trägermaterials von La₂O₃ und ZnO beträgt in allen Katalysatoren 5/1.

FT-IR- und TGA-MS-Messungen bestätigen die Bildung der verschiedenen Hydroxid- und Carbonatverbindungen auf der Katalysatoroberfläche. Ebenfalls über FT-IR-Messungen bestätigt wird, dass das Ruthenium keinen Einfluss auf die Oberflächenstruktur zwischen reinem Trägermaterial sowie der Einbauprobe des Katalysators hat. Abbildung 66 zeigt eine scharfe Bande um 3608 cm⁻¹, welche der Streckschwingung von La(OH)₃ zugeordnet werden kann.^[151] Die Banden um 1557 cm⁻¹ sowie

1451 cm^{-1} können als asymmetrische Streckschwingungen von $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$ identifiziert werden. Korrespondierend zur Bildung der Hydroxide von Lanthan und Zink kommt es zu Absorptionsbanden um 632 cm^{-1} und 460 cm^{-1} , die, in Übereinstimmung mit der Literatur, der Streckschwingung von $\nu(\text{La-O})$ und $\nu(\text{Zn-O})$ zugeordnet werden können.^[152-153]

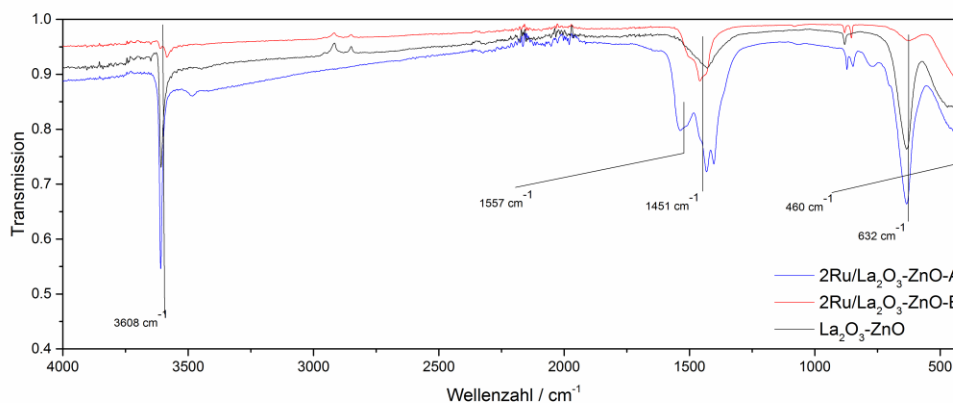


Abbildung 66: FT-IR-Messungen des Trägermaterials ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$) sowie des Katalysators vor ($2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-E}$) und nach dem Durchlauf des Recyclingtests ($2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-A}$).

Die beobachtete Hydrolyse des Trägermaterials ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) zu verschiedenen, an der Luft stabilen Lanthanhydroxid- und Carbonatverbindungen, bevorzugt jedoch zum $\text{La}(\text{OH})_3$, kann durch eine TGA-MS-Messung des an der Luft hydrolisierten Trägermaterials bestätigt werden.^[150] Dabei können zwei für die Hydrolyse charakteristische Peaks beobachtet werden. Eine erste Phasentransformation wird bei 328 °C beobachtet und ist für die Bildung von LaOOH verantwortlich, welches durch eine weitere Temperaturerhöhung auf 474 °C vollständig zum Ausgangsstoff, dem La_2O_3 , umgesetzt wird. Ebenfalls wird die Freisetzung von Oberflächencarbonaten zurück zum oxidischen Trägermaterial bei 109 °C und 587 °C beobachtet. Dadurch werden die in der Literatur publizierten Erkenntnisse bezüglich der Hydrolyse von La_2O_3 und ZnO bestätigt.^[150]

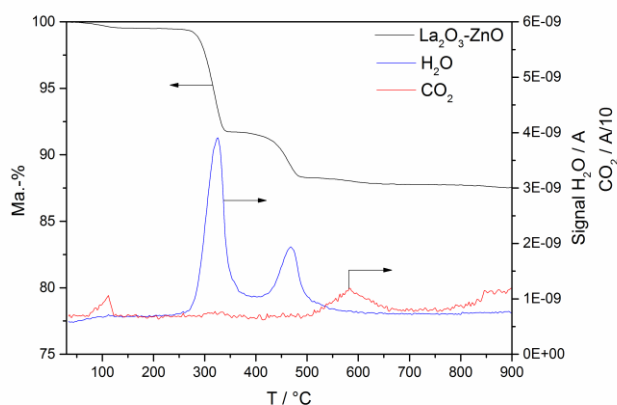


Abbildung 67: TGA-MS des an der Luft gelagerten Trägermaterials ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$). Heizrate: 10 °C/min.

Abbildung 68 zeigt die Partikelgrößenverteilung von Ruthenium durch TEM-Messungen auf dem Katalysator vor (2Ru/La₂O₃-ZnO-E) sowie nach (2Ru/La₂O₃-ZnO-A) der Reaktion von fünf Zyklen. Ein Anstieg der Rutheniumpartikelgröße von 1,07 nm auf 2,54 nm kann als erstes Indiz für den Aktivitätsverlust über den Versuchszeitraum gedeutet werden. Denn eine Agglomeration der Rutheniumpartikel auf der Katalysatoroberfläche hat zur Folge, dass die Dispersität und folglich die aktive Oberfläche dieser verringert wird, wodurch die Aktivität des Katalysators sinken kann.

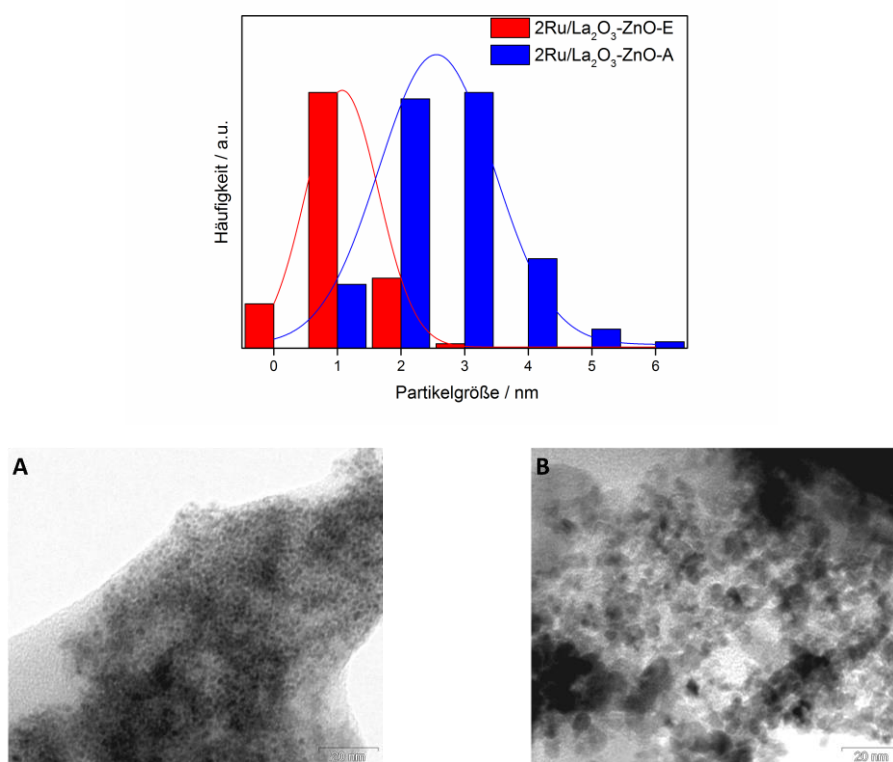


Abbildung 68: Partikelgrößenverteilung mit Gauss-Fit von Ruthenium sowie zwei exemplarische TEM-Bilder der Einbau- (2Ru/La₂O₃-ZnO-E (A)) sowie Ausbauprobe (2Ru/La₂O₃-ZnO-A (B)) des Katalysators.

Wie in Tabelle 17 dargestellt, kann ein Leaching von Ruthenium als Ursache des Aktivitätsverlustes durch ICP-OES-Messungen der verschiedenen Katalysatorproben ausgeschlossen werden. Auffallend bei Betrachtung der ICP-OES-Messungen ist, dass sich das Stoffmengenverhältnis von Lanthan zu Zink (n_{La}/n_{Zn}) deutlich zu Gunsten von Lanthan ändert. Diese Beobachtung ist auf einen Austrag von Zink aus dem Trägermaterial zurückzuführen. Ursache für den Austrag von Zink ist der amphotere Charakter des unter Reaktionsbedingungen gebildeten Zn(OH)₂. Dabei kommt es im basischen Milieu, bei einem im Reaktionsmedium vorherrschenden pH-Wert von 12,3 (gemessen nach fünf Zyklen), zur Bildung von Zinkat-Anionen ((Zn(OH)_x^{2-x}) (x=3, 4, 6)), speziell zur Bildung von Zn(OH)₃⁻.

Tabelle 17: ICP-OES-Messungen des Katalysators vor und nach der Reaktion sowie der wässrigen Reaktionslösung nach fünf Zyklen.

Bezeichnung	Ma.-% _{Ru}	Ma.-% _{La}	Ma.-% _{Zn}	n _{La} /n _{Zn}
2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO-E	1,8±	62,4	2,8	10,6
2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO-A	1,9±	68,0	2,8	11,4
wässrige Phase	-	-	0,11	-

Die Bildung des Zinkats wird durch UV-Vis-Messungen der wässrigen Phase bestätigt (Abbildung 69), wobei eine Absorption bei 275 nm beobachtet wird. Die in-situ-Bildung des Zinkats ist vermutlich ein wesentlicher Grund, warum die Verwendung von La₂O₃-ZnO als Trägermaterial zu einem so effektiven Katalysatorsystem führt. Wu et al. untersuchten den Einfluss von ZnO und NaOH als Additiv, unter Verwendung von Ru/TiO₂ als Katalysator.^[64] Sie gehen davon aus, dass das gebildete Zinkat auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und zur Bedeckung einiger, für die Bildung von Cyclohexan verantwortlichen, aktiven Zentren führt. Weiter bewirkt eine hohe Bedeckung von Zinkat eine deutliche Erhöhung der Hydrophilie des Katalysators, welche als eine der Kernvoraussetzungen für eine hohe Performance des Katalysators gilt.

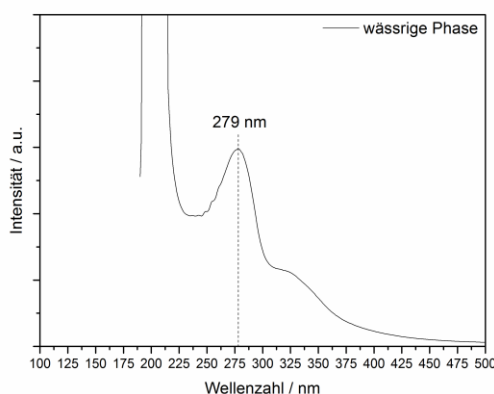


Abbildung 69: UV-Vis-Messung der wässrigen Reaktionslösung nach dem Recyclingtest.

5.1.6 Lösungsansätze zur Optimierung von 2Ru/La₂O₃-ZnO

Der kommende Abschnitt befasst sich mit zwei Lösungsansätzen zur weiteren Optimierung des Katalysatorsystems 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) unter Verwendung der zuvor ermittelten, optimalen Reaktionsbedingungen. Wie durch verschiedene Charakterisierungen festgestellt wurde, ist der ausschlaggebende Grund für den Aktivitätsverlust des geträgerten Rutheniumkatalysators zum einen auf eine Sinterung der Rutheniumpartikel sowie zum anderen auf ein Leaching von Zink aus dem Trägermaterial zurückzuführen, welches gleichzeitig zur in-situ-Bildung von Zinkat auf der Oberfläche

führt. Um der Agglomeration der Rutheniumpartikel auf der Katalysatoroberfläche entgegenzuwirken, wird der Einfluss einer veränderten Präparationsmethode (kombinierte Fällung von Träger und Aktivkomponente) untersucht. Die Bildung von Zinkat wird durch einen erhöhten pH-Wert im Reaktionsmedium begünstigt. Auf Grund dessen wird der Einsatz von NaOH als Reaktionsmodifizier untersucht.

Kombinierte Fällung von Träger und Aktivkomponente

Eine Agglomeration der Aktivkomponente, auch Alterung oder auch Sinterung genannt, tritt in erster Linie bei geträgerten Katalysatoren auf und führt häufig zu einer sogenannten unselektiven Vergiftung des Katalysators. Dabei werden einzelne Atome der Aktivkomponente aus dem Verbund innerhalb des Partikels ausgetragen und nach ihrem Transport über die Trägeroberfläche von anderen Partikeln aufgefangen. Auf Grund der stärkeren Bindung innerhalb der katalytisch wirksamen Spezies gegenüber der Wechselwirkung mit dem Trägermaterial kommt es zu einer Vergrößerung der Partikel zu Lasten der kleinen Partikel. Problem bei einer Deaktivierung durch Sinterung ist, dass eine Redispersion der Katalysatorpartikel auf der Katalysatoroberfläche kaum möglich ist.^[154]

Um eine Sinterung des Katalysators zu verhindern, wird durch eine gemeinsame Fällung des Aktivmetallprecursors und des Trägermaterials versucht, das Ruthenium mit Trägermaterial selektiv zu bedecken oder im Trägermaterial einzubetten, so dass ein Transport des Rutheniums auf der Oberfläche weitestgehend unterbunden wird. Eine exemplarische Modellvorstellung ist in Abbildung 70 dargestellt.

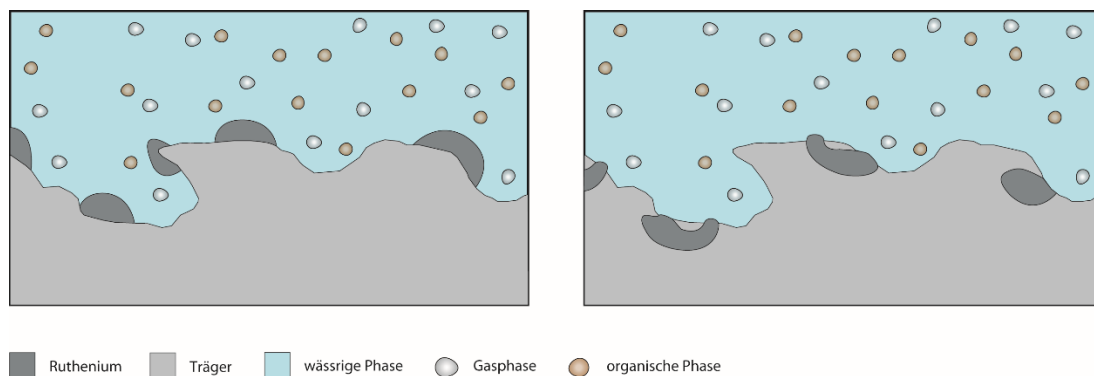


Abbildung 70: Modellvorstellung der kombinierten Fällungsmethode von Trägermaterial und Aktivkomponente. (Links) Standardpräparation unter Verwendung der *Incipient-wetness*-Methode - Rutheniumpartikel befinden sich auf der Oberfläche. (Rechts) Kombinierte Fällung von Träger und Aktivkomponente. Ruthenium wird selektiv vom Trägermaterial umschlossen.

Nach der Fällung des Roh-Katalysators wird dieser bei unterschiedlichen Temperaturen kalziniert und im Anschluss daran bei 400 °C unter einer Wasserstoffatmosphäre reduziert.

Abbildung 71 stellt die Ergebnisse unter Verwendung der kombinierten Fällungsmethode sowie einer Vergleichsmessung der Standardpräparationsmethode dar. Man erkennt sofort, dass die Aktivitäten der

kombinierten Fällung unterhalb der Verwendung der Standardmethode liegen. Es ist somit davon auszugehen, dass eine Bedeckung der Aktivkomponente (Ruthenium) durch aufgefälltes Trägermaterial stattgefunden hat. Weiter hat eine steigende Kalzinierungstemperatur einen Aktivitätsverlust zur Folge. Beim Vergleich der Selektivität gegen den Umsatz erkennt man, dass sich die Verläufe der unterschiedlichen Katalysatoren dennoch sehr ähneln und somit die maximal erreichte Ausbeute in allen Experimenten nahe 30 % liegt. Die verringerte Aktivität des Katalysators hat den positiven Effekt, dass eine höhere AnfangsSelektivität (bis zu 85 %) bei geringen Umsätzen von Benzol beobachtet wird.

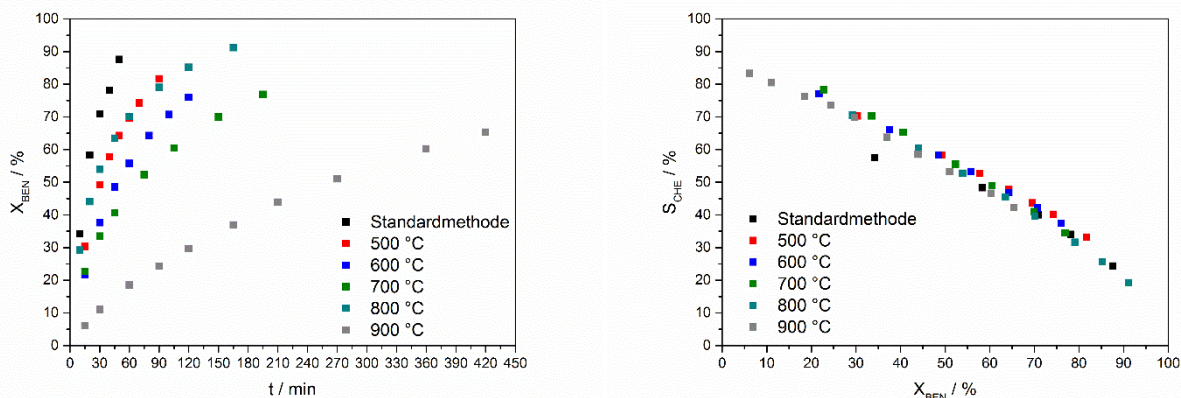


Abbildung 71: Kombinierte Fällung von Trägermaterial und Aktivkomponente. Kalzinierung bei unterschiedlichen Temperaturen, Reduktion unter H_2 -Atmosphäre bei 400 °C. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Um die Unterschiede hinsichtlich der Aktivität deuten zu können, werden die gefällten Katalysatoren mittels temperaturprogrammierter-Oxidation (TPO) und anschließender -Reduktion (TPR) charakterisiert, welche in Abbildung 72 dargestellt werden. Die Untersuchung der Kalzinierungstemperatur des reinen Trägermaterials (Abschnitt 5.1.1) hat bereits gezeigt, dass eine Mindesttemperierung des unkalzinierten Materials unter Luftatmosphäre von 850 °C benötigt wird, um die Carbonate vollständig in die Metalloxide zu überführen. Der gleiche Trend wird in der kombinierten Katalysatorfällung beobachtet. Dabei ist keine Veränderung der Verläufe durch den Einsatz von zusätzlichem RuCl_3 zu beobachten. Der Vergleich mit TPR-Experimenten, wobei der Katalysator zuvor oxidiert wurde, haben gezeigt, dass eine Reduktion von RuO_x ab einer Temperatur von 300 °C zu erwarten ist (Abschnitt 8.5, Abbildung 103). Im Falle der kombinierten Trägerfällung kann eine Reduktion des Katalysators ebenfalls erst bei Temperaturen ab 300 °C beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass der eingesetzte Precursor bereits während der Präparation vollständig in das oxidische Material umgesetzt wird.

Die höhere Aktivität der Katalysatoren bis zu einer Temperatur von 800 °C ist auf die Reduktion des oxidischen Rutheniums zurückzuführen. Dabei symbolisiert die Linie bei 400 °C die tatsächliche Reduktionstemperatur, bei der die Katalysatoren vor Beginn der Reaktion reduziert wurden. Alle

Katalysatoren müssen folglich nach der Behandlung mit Wasserstoff bei 400 °C teilweise reduziert vorliegen. Der bei einer Temperatur von 900 °C kalzinierte Katalysator benötigt hingegen eine wesentlich höhere Reduktionstemperatur, um das Ruthenium in seine aktive Spezies zu überführen. Dies kann als Indiz für den Aktivitätsverlust während der Experimente gedeutet werden.

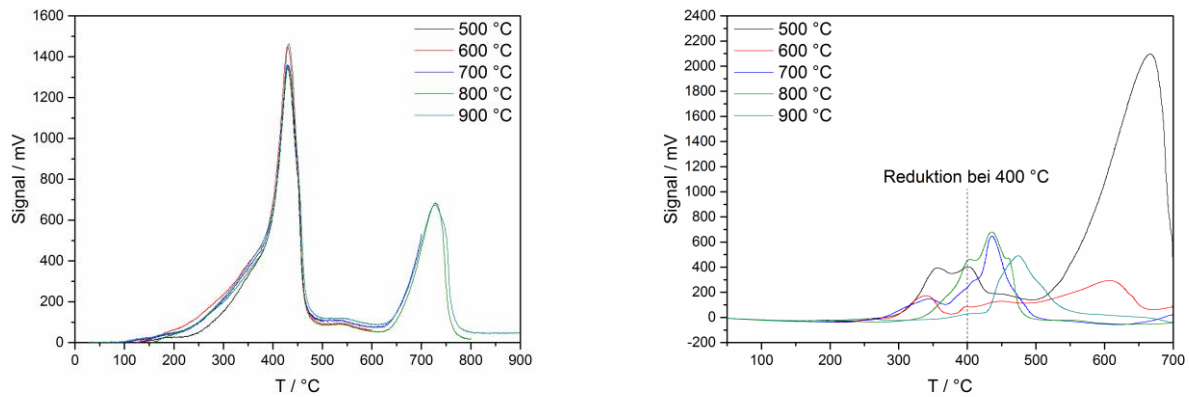


Abbildung 72: (Links) Temperaturprogrammierte-Oxidation (TPO) sowie (rechts) temperaturprogrammierte-Reduktion der kombinierten Fällung von Trägermaterial und Aktivkomponente.

Um die Modellvorstellung aus Abbildung 70 bestätigen und eine Aussage über die Oberflächenstruktur des Katalysators treffen zu können, werden von den beiden Extrema (Kalzinierung bei 500 °C und 900 °C) TEM-Aufnahmen angefertigt (Abbildung 73), welche allerdings keinen Schluss darüber zulassen, ob eine teilweise Bedeckung von Ruthenium vorliegt. Dadurch kann die Modellvorstellung zum jetzigen Zeitpunkt nicht bestätigt werden.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse des Einflusses der kombinierten Trägerfällung mit Aktivkomponente ist in Tabelle 18 dargestellt.

Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der kombinierten Trägerfällung mit Aktivkomponente unter Verwendung verschiedener Kalzinierungstemperaturen und einem standardmäßigen Gehalt von 2 Ma.-%Ru.

Kalzinierung [°C]	RZA [mol/min·g _{Kat.}]	d _{p,Ru} [nm]	Ma.-%Ru,ICP	n _{La} /n _{Zn} (Einbau) [mol/mol]	n _{La} /n _{Zn} (Ausbau)
500	1,15·10 ⁻³	1,2	1,5	10,8	10,9
600	0,71·10 ⁻³	-	-	-	-
700	0,53·10 ⁻³	-	-	-	-
800	1,20·10 ⁻³	-	-	-	-
900	1,46·10 ⁻⁴	1,1	1,3	11,4	11,5

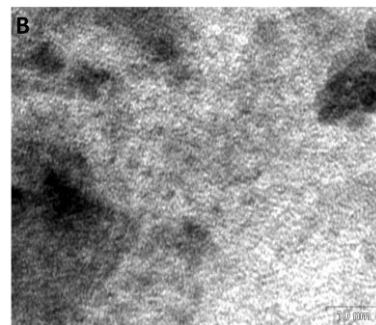
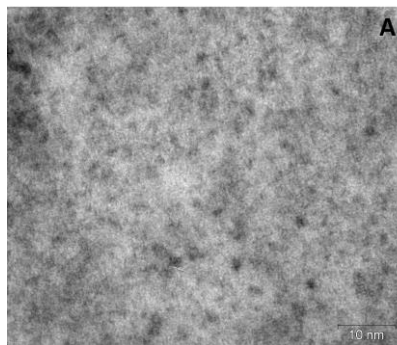
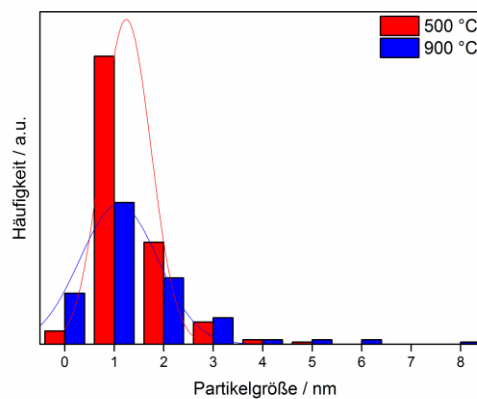


Abbildung 73: Partikelgrößenverteilung und exemplarische TEM-Aufnahmen von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), hergestellt über eine kombinierte Fällung von Trägermaterial und Aktivkomponenten. (A) Kalziniert bei 500 °C, (B) kalziniert bei 900 °C. Die Reduktion erfolgte bei 400 °C unter Wasseroxalatmosphäre.

Es lässt sich festhalten, dass die kombinierte Trägerfällung zu einem aktiven Katalysator führt, der sehr kleine Partikel an Ruthenium auf der Oberfläche aufweist. Ob eine Umschließung der Aktivkomponente vorliegt kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht bestätigt werden. Schwierigkeit dieser Präparationsmethode ist die exakte Einstellung des Gehalts mit entsprechender Aktivkomponente. ICP-OES-Messungen haben gezeigt, dass eine exakte Aktivkomponenten-Gehalteinstellung des Katalysators nicht möglich ist und diese deutlich unterhalb des theoretischen Massengehalts von 2 Ma.-% liegt. Weiter haben die Messungen ergeben, dass die Änderung der Präparationsmethode keinen Einfluss auf das Leaching von Zink hat und dieses somit nicht unterbunden werden kann.

Einfluss von NaOH als basischer Reaktionsmodifizier während der Reaktion

Die Untersuchung der wässrigen Reaktionslösung nach dem Recyclingtest hat gezeigt, dass sich der pH-Wert der Lösung auf 12,3 erhöht hat und ein Zusammenhang zwischen Basizität der Reaktionslösung sowie der Bildung von Zinkat vorliegt. Als ein Grund für die höhere Selektivität wird die Adsorption von Zinkat auf der Oberfläche des Katalysators angenommen, welche die hydrophilen Eigenschaften des Katalysators verbessert und dadurch eine stärkere Hydrathülle um den Katalysator bildet. Man kann davon ausgehen, dass eine Erhöhung des pH-Wertes bereits zu Beginn der Reaktion zu einer schnelleren

Bildung des Zinkats führt. Neben dem Effekt der gezielten Bildung von Zinkat durch den Einsatz von NaOH wird vermutet, dass die Hydroxylgruppen auf der Katalysatoroberfläche adsorbieren und so ebenfalls zur Steigerung der Hydrophilie des Katalysators beitragen.

Abbildung 74 stellt die Ergebnisse unter Verwendung verschiedener Konzentrationen an NaOH in der Reaktionslösung dar. Gegenüber dem Referenzversuch, ohne Verwendung zusätzlicher Additive, kann eine Abnahme der Aktivität mit zunehmender Konzentration an NaOH beobachtet werden. Die erreichten Selektivitäten unter Benutzung von NaOH liegen deutlich oberhalb der Standarddurchführung, wodurch die Ausbeute an Cyclohexen, ab einer Natriumhydroxidkonzentration von 0,25 mol/L, auf 35 % gesteigert wird.

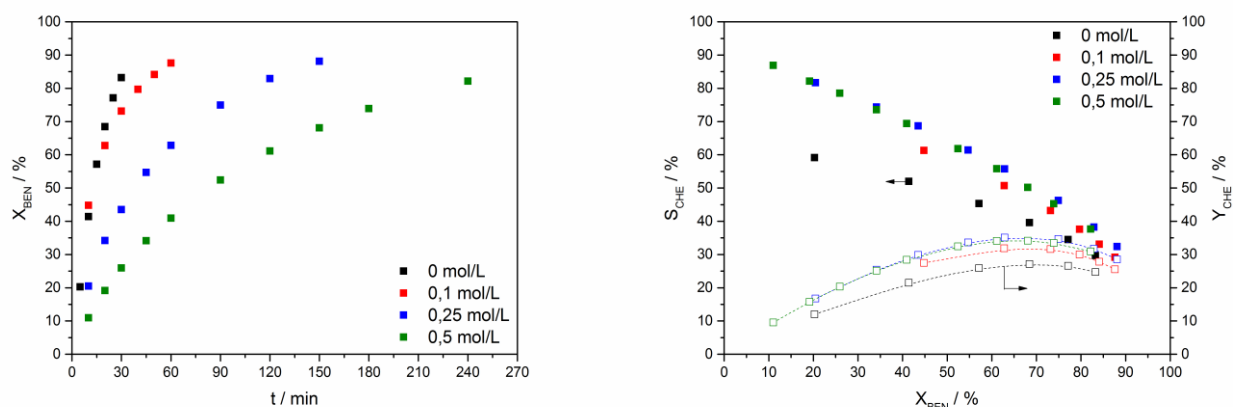


Abbildung 74: Einfluss von NaOH in verschiedenen Konzentration auf die selektive Benzolhydrierung. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H₂, 50 mL Benzol, x mol/L NaOH, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Um die Bildung von Zinkat beweisen zu können, werden ICP-OES-Messungen des Einbau- und Ausbaukatalysators durchgeführt. Der Vergleich zum Referenzversuch (0 mol/L) in Tabelle 19 zeigt, dass der Einsatz von NaOH das Leaching von Zink und folglich die Bildung von Zinkat begünstigt.

Tabelle 19: Ergebnisse der ICP-Messung des Einbau- sowie Ausbaukatalysators der Versuche unter Verwendung verschiedener Konzentrationen an Natronlauge.

Konzentration [mol/L NaOH]	Ma.-%Ru,ICP,Ein	Ma.-%Ru,ICP,Aus	n _{La} /n _{Zn} (Einbau) [mol/mol]	n _{La} /n _{Zn} (Ausbau) [mol/mol]	Ma.-%Na,ICP
0	1,8±	1,9±	10,5	10,6	-
0,5	1,8±	1,9±	10,5	10,7	3,4

5.2 Das Katalysatorsystem 2Ru/La₂O₃-ZnO im kontinuierlichen Betrieb

Der folgende Abschnitt zeigt die Vorgehensweise der Entwicklung des kontinuierlichen Reaktorkonzeptes sowie die Ergebnisse verschiedener Experimente zur Bildung von Cyclohexen unter Verwendung von Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) als Katalysator.

5.2.1 Reaktordesign

Um eine schnellere Optimierung der Reaktionsbedingungen im kontinuierlichen Betrieb erzielen zu können, wurde auf Grundlage der diskontinuierlichen Reaktionsführung ein Konzept für eine kontinuierliche Laborapparatur zunächst entworfen und im Anschluss daran umgesetzt. Die Verwendung des gerührten *Slurry*-Systems führte somit zur Planung eines CST-Reaktors (*continuous stirred tank*). Während der Planung ergaben sich verschiedene Fragestellungen, auf die Lösungen gefunden werden mussten, worauf im Folgenden zunächst eingegangen wird. Auf Grund der geringen Menge an verwendetem Katalysator kann nicht, wie es in größeren Prozessen üblich wäre, die gesamte Reaktionsmasse im Kreislauf gefahren werden. Daher wurde das Reaktorkonzept so angepasst, dass sich die wässrige Reaktionssuspension (Wasser, Katalysator) den gesamten Versuchszeitraum über im Reaktor befindet und nur die organische Reaktionslösung sowie die Gasphase durch den Reaktor geleitet werden. Im Anschluss daran muss eine Separation der organischen von der gasförmigen Phase erfolgen. Um den Umsatz sowie die Selektivität über den gesamten Versuchszeitraum verfolgen zu können, galt es eine stabile online-Analytik aufzubauen und zu validieren. Im Anhang, Abschnitt 8.4, Abbildung 95, ist ein Verfahrensfließbild der verwendeten Apparatur dargestellt. Das Benzol wird unter Verwendung einer Knauer P 4.1S HPLC-Pumpe flüssig in den Reaktor gepumpt. Hierbei können Volumenströme von 0,001 bis 10 mL/min realisiert werden. Weiter kann wahlweise Argon oder Wasserstoff in den Reaktor geleitet werden, wobei die Verwendung eines Flussmessers die Bestimmung des Gasstromes in den Reaktor ermöglicht. Um den Rückhalt der wässrigen Reaktionsphase im Reaktor zu gewährleisten, wurde eine hydrophobe Filterkerze (Abbildung 75) entwickelt. Diese ermöglicht den selektiven Abtransport der organischen Phase aus dem Reaktor in Richtung des Phasenseparators. Durch die Verwendung eines zwischen Reaktor und Phasenseparator platzierten Kühlers wird das heiße Reaktionsgemisch abgekühlt und eventuell mitgeschlepptes Wasser auskondensiert. Die anschließende Separation der Phasen erfolgt in einem mit Quarzglaskugeln befülltem Phasenseparator. Bei Bedarf kann unter Einsatz einer zweiten HPLC-Pumpe (Knauer P 4.1S) die schwerere, flüssige Phase aus dem Separator in den Reaktor zurückgeführt werden oder das organische Produktgemisch alternativ über einen Überlauf in Richtung der Abfalltanks laufen. Die verschiedenen Komponenten durchlaufen zwischen Phasenseparator und Abfalltank eine Probeschleife zur gaschromatographischen Analyse (Shimadzu GC-2010 Plus, Stempeldosierer von M.A.T.). Auf Grund von baulichen Einschränkungen ist der maximale Volumenstrom von Benzol auf 3 mL/min sowie die maximale Katalysatormasse auf 4 g

begrenzt. Der Einsatz des online-Gaschromatographen beschränkt den maximal möglichen Druck im Reaktor auf 30 bar.



Abbildung 75: Links: Reaktorkopf mit verschiedenen Einbauten. 1 Gaseinlass, 2 Benzolzufuhr, 3 hydrophobe Filterkerze, 4 Rührer, 5 Thermoelement. Rechts: Hydrophobes Filterkerzensystem.

Um das Verhalten des Strömungszustandes innerhalb des Reaktors beschreiben zu können, wird das Verweilzeitverhalten der organischen Phase in diesem bestimmt. Da ein in den Reaktor eintretendes Volumenelement auf sehr verschiedenen Wegen zum Reaktorausgang gelangen und diesen dabei mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten durchströmen kann ist es wichtig, die mittlere Verweilzeit eines Volumenelements zu kennen. Für das abweichende Verhalten realer von idealen Reaktoren werden die Bildung von Totzonen oder Kurzschlussströmungen verantwortlich gemacht. Letztere sind vor allem auf eine ungünstige Anordnung des Zu- und Ablaufes zurückzuführen. Um die maximale Leistungsfähigkeit des kontinuierlich betriebenen Reaktors zu gewährleisten sollten möglichst alle Formen der nichtidealen Strömung vermieden werden. Abbildung 76 stellt die Verweilzeitsummenkurve $F(t)$ unter Verwendung von Toluol als Verdrängungssubstanz in Abhängigkeit der Zeit dar. Toluol bietet sich, auf Grund der dem Benzol sehr ähnlichen physikalischen Eigenschaften, hervorragend als Verdrängungssubstanz an.^[87] Die Verweilzeitmessungen wurden unter den in Abbildung 76 angegebenen Bedingungen durchgeführt. Das Umschalten von Benzol (konstantes Benzol GC-Signal) auf die Verdrängungssubstanz stellt den Startzeitpunkt $x=0$ h dar. Dies bedeutet, dass zu diesem Zeitpunkt auch der zwischengeschaltete Phasenseparator bis zum Überlauf mit Benzol gefüllt ist.

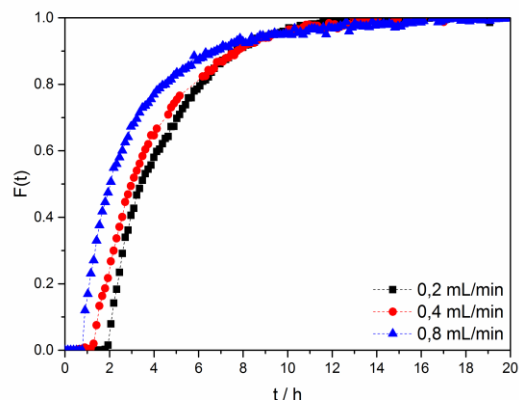


Abbildung 76: Verweilzeitsummenkurven $F(t)$ unter Verwendung von Toluol als Verdrängungssubstanz. Reaktionsbedingungen: 20 bar H_2 , 100 mL H_2O , 150 °C, 800 rpm, verschiedene Volumenströme an Toluol.

Die durch grafische Integration ermittelten, mittleren Verweilzeiten τ sind in Tabelle 20 dargestellt. Die großen Werte entstehen aus der Summe der mittleren Verweilzeiten von Reaktor und des Phasenseparators.

Tabelle 20: Durch grafische Integration ermittelte Verweilzeiten.

Volumenstrom [mL/min]	mittlere Verweilzeit τ [min]
0,2	258,6
0,4	247,8
0,8	188,4

5.2.2 Experimente der kontinuierlichen Reaktionsführung

Der folgende Abschnitt befasst sich mit dem Einfluss verschiedener Prozessparameter auf die selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen im kontinuierlichen Betrieb. Abbildung 77 zeigt das typische Anfahrverhalten eines Versuches der kontinuierlichen Reaktionsführung, wobei der stationäre Zustand nach einer Reaktionszeit von circa 22 Stunden erreicht wird.

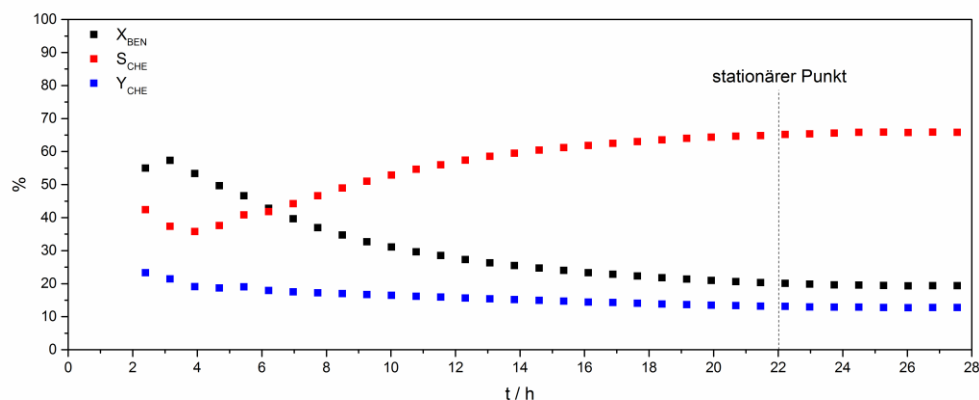


Abbildung 77: Standardisiertes Anfahrverhalten der kontinuierlichen Reaktionsführung. 7,7 Minuten mit 5 mL/min Benzol in den Reaktor gefördert, anschließend auf den entsprechenden Volumenstrom umgeschaltet (0,4 mL/min).

Transfer der statistischen Versuchsplanung auf die kontinuierliche Reaktionsführung

Im ersten Schritt wird überprüft, ob das erstellte, statistische Modell (Abschnitt 5.1.2) auf die kontinuierliche Reaktionsführung angewendet werden kann. Im Optimalfall folgen die Ergebnisse den gleichen Trends wie in der diskontinuierlichen Reaktionsführung, wodurch eine schnellere Optimierung hinsichtlich des optimalen Reaktionsfensters im kontinuierlichen Betrieb erfolgen kann.

Die statistische Versuchsplanung hat gezeigt, dass sich bei Drücken bis 20 bar der Einsatz von NaDCA positiv auf die Ausbeute von Cyclohexen auswirkt und Cyclohexenausbeuten bis 24 % zu erwarten sind. Abbildung 78 stellt den Einfluss der Masse an Katalysator unter Verwendung sehr geringer Mengen an NaDCA, unter sonst identischen Versuchsbedingungen dar. Die gefüllten Quadrate stellen jeweils einen charakteristischen Messpunkt dar, sobald sich das System unter der gewählten Einstellung im stationären Zustand befindet. Die leeren Quadrate hingegen symbolisieren die Vorhersage aus dem Modell der statistischen Versuchsplanung.

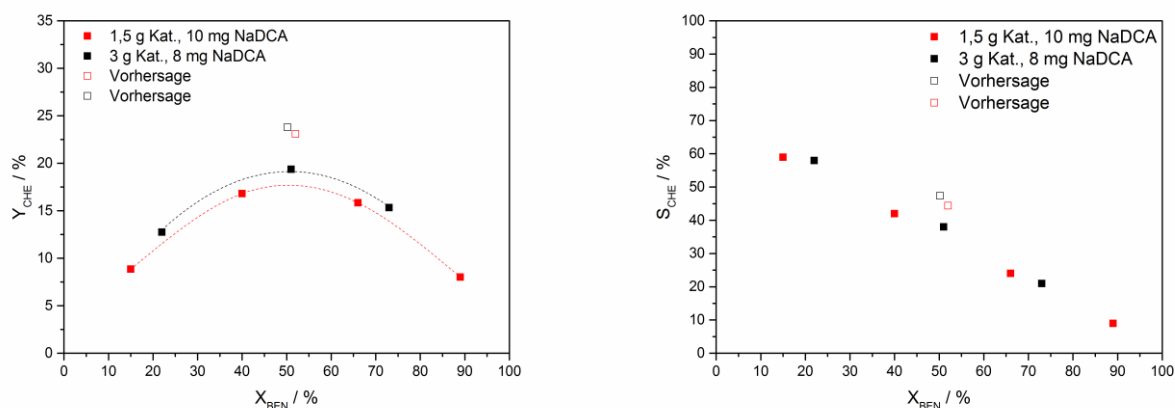


Abbildung 78: Vergleich zwischen statistischer Versuchsplanung und kontinuierlicher Reaktionsführung. Reaktionsbedingungen: $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$ – kalziniert bei $900\text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar H_2 , $V_{BEN}/V_{H_2O} = 1/2$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 800 rpm.

Man erkennt, dass der Trend der Ausbeute aus dem Modell in guter Näherung wiedergegeben werden kann und die relative Abweichung zwischen Experiment und Modell in beiden Fällen circa 20 % beträgt. Der Unterschied zum Modell der diskontinuierlichen Reaktionsführung kann aus dem etwas abweichenden Katalysator/Reaktionsvolumen-Verhältnis stammen oder aber einer auftretenden Bypassströmung des Benzols, woraus unterschiedliche Kontaktzeiten zwischen organischem Volumenelement und Katalysator entstehen.

Anhand des Selektivitäts-Umsatzdiagramms lässt sich aber dennoch ein ähnlich linearer Zusammenhang, wie er bereits in diskontinuierlichen Versuchen beobachtet wurde, erkennen. Somit können die aus diskontinuierlichen Experimenten erworbenen Trends mit gleichen Tendenzen und ähnlichen Ergebnissen auf die kontinuierliche Laborapparatur übertragen werden.

Variation verschiedener Prozessparameter

Die statistische Versuchsplanung hat ebenfalls gezeigt, dass bei einer Temperatur von $135\text{ }^\circ\text{C}$, 20 bar H_2 und 5 mg NaDCA mit steigender Katalysatormasse eine höhere Ausbeute an Cyclohexen zu erwarten ist. Auf Grund der Limitierung hinsichtlich der Katalysatormasse innerhalb des Prozesses wurde eine Beladung von 5 Ma.-% Ruthenium auf $La_2O_3-ZnO(5/1)$ gewählt. Abbildung 79 stellt den Einfluss der Katalysatormasse unter den zuvor genannten Bedingungen dar. Eine signifikante Steigerung hinsichtlich der Ausbeute an Cyclohexen ist hierbei nicht zu beobachten. Die maximal erreichte Ausbeute unter den gegebenen Versuchsbedingungen liegt in beiden Fällen bei circa 19 %.

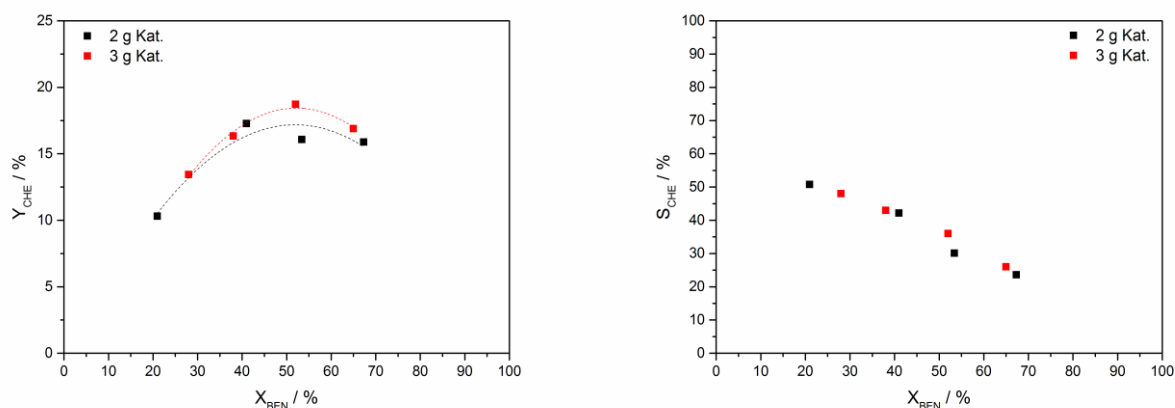


Abbildung 79: Einfluss der Masse an Katalysator unter den Reaktionsbedingungen: 5Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, 20 bar H₂, 5 mg NaDCA, $V_{BEN}/V_{H_2O} = 1/2$, 135 °C, 1000 rpm.

Wie bereits in diskontinuierlichen Versuchen festgestellt wurde (siehe Abschnitt 5.1.3), wird eine größere Selektivität und Reaktionsgeschwindigkeit mit steigendem Wasserstoffgesamtdruck beobachtet. Daher wird, unter sonst identischen Bedingungen wie im vorherigen Experiment, der Wasserstoffdruck unter Verwendung von 3 g 5Ru/La₂O₃-ZnO von 20 bar auf 30 bar erhöht. Durch die Druckerhöhung von 20 auf 30 bar kann die Ausbeute an Cyclohexen auf etwas über 20 % gesteigert werden, wie in Abbildung 80 dargestellt wird.

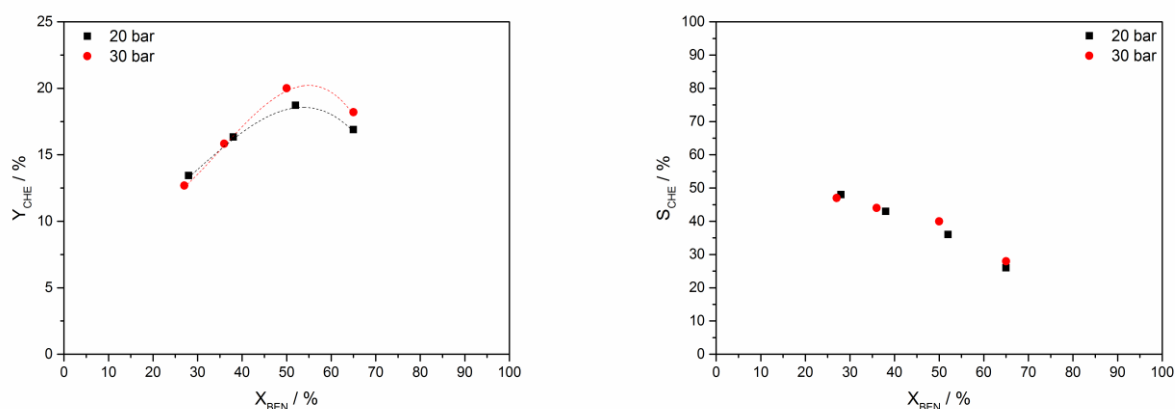


Abbildung 80: Einfluss des Wasserstoffdrucks unter den Reaktionsbedingungen: 3 g 5Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, 5 mg NaDCA, $V_{BEN}/V_{H_2O} = 1/2$, 135 °C, 1000 rpm.

Der Einfluss der Temperatur auf das Umsatzverhalten des Katalysators zwischen 120 °C und 150 °C wird bei einem Druck von 30 bar unter Verwendung von 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) untersucht. Neben der Reaktionstemperatur wird der Einfluss ohne Additiv, unter Zugabe von 2 mg NaDCA sowie einer NaOH-Konzentration von 0,5 mol/L im Reaktionsgemisch überprüft. In Abbildung 81 ist ein linearer Anstieg der Aktivität des Katalysators sowie eine lineare Abnahme der Selektivität mit steigender

Reaktionstemperatur zu erkennen. Betrachtet man sich die jeweils maximal erreichte Ausbeute an Cyclohexen, durchläuft jedes Experiment ein Maximum zwischen einer Temperatur von 130 °C und 140 °C und bestätigt damit das Modell der statistischen Versuchsplanung unter Verwendung von Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) als Katalysator. Die höchste Selektivität (bei geringen Umsätzen) und Ausbeute zu Cyclohexen wird hierbei unter Verwendung von 0,5 mol/L NaOH und einer Temperatur von 140 °C erlangt.

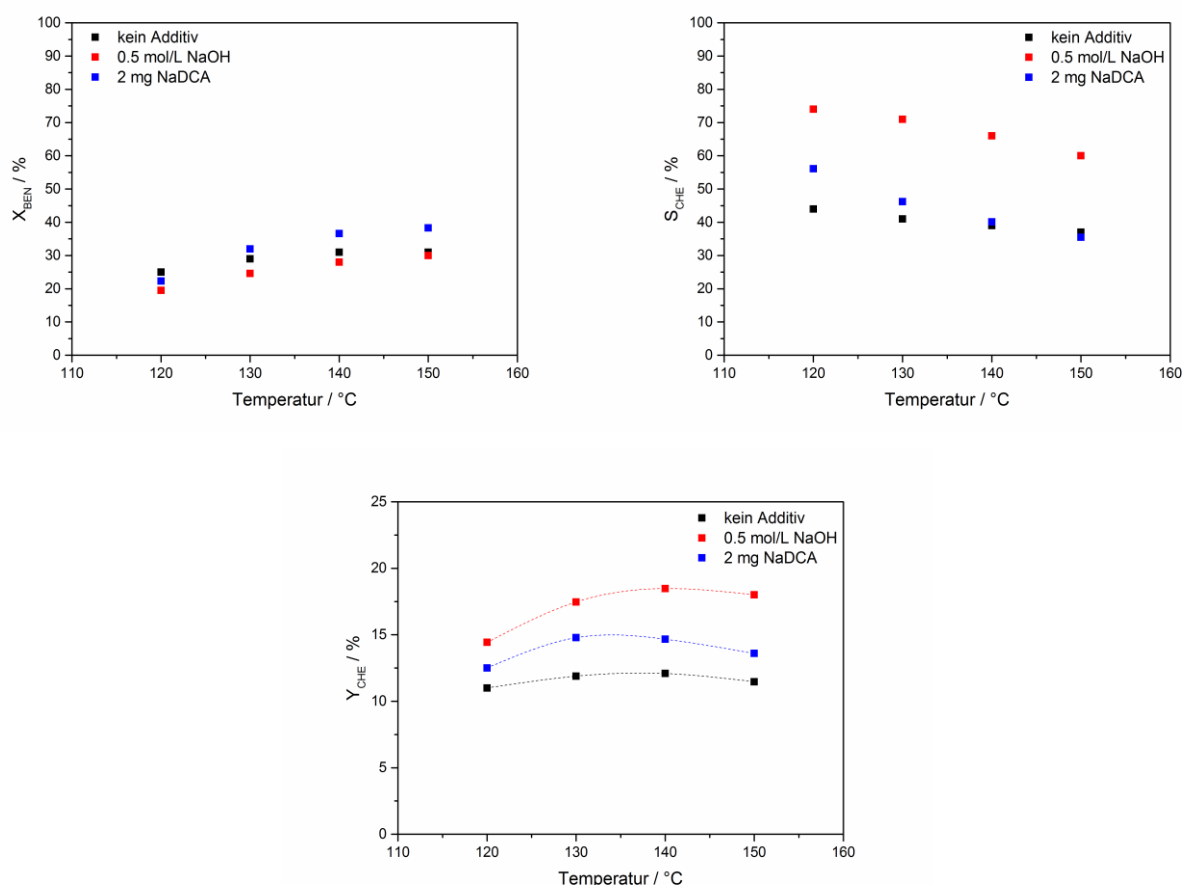


Abbildung 81: Einfluss der Temperatur unter den Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, V_{BEN} = 0,3 mL/min, 30 bar H₂, V_{BEN}/V_{H₂O} = 1/2, 135 °C, 1000 rpm.

Auf Grundlage der zuvor gezeigten Experimente der diskontinuierlichen sowie kontinuierlichen Fahrweise wird unter Verwendung von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) der Einfluss verschiedener Parameter (m_{Kat.}, Temperatur, m_{Additiv}) auf das System untersucht. Tabelle 21 gibt eine Übersicht über die verwendeten Reaktionsbedingungen und Abbildung 82 stellt die entsprechenden Ausbeute-Umsatz- sowie Selektivitäts-Umsatzdiagramme der Experimente dar. Die maximal erreichten Ausbeuten an Cyclohexen betragen 20 % unter den Reaktionsbedingungen aus Experiment 4, 5 und 6. Das Selektivitäts-Umsatzdiagramm zeigt zudem, dass unter Verwendung von 0,5 mol/L NaOH bei sehr

geringen Umsätzen hohe Selektivitäten (bis 83 % durch Extrapolation der Messwerte) zum gewünschten Zielprodukt erreicht werden können.

Tabelle 21: Übersicht der verschiedenen Experimente und deren Reaktionsbedingungen unter Verwendung von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1).

Experiment	m _{Kat.} [g]	Additiv	m _{Additiv} [mg]	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Y _{CHE,max} [%]
1	3	-	-	140	30	15
2	5	-	-	150	30	19
3	3	NaDCA	2	140	30	16
4	3	NaOH	1550	140	30	20
5	3	NaDCA NaOH	2 1550	140	30	20
6	4	NaOH	1550	140	30	20

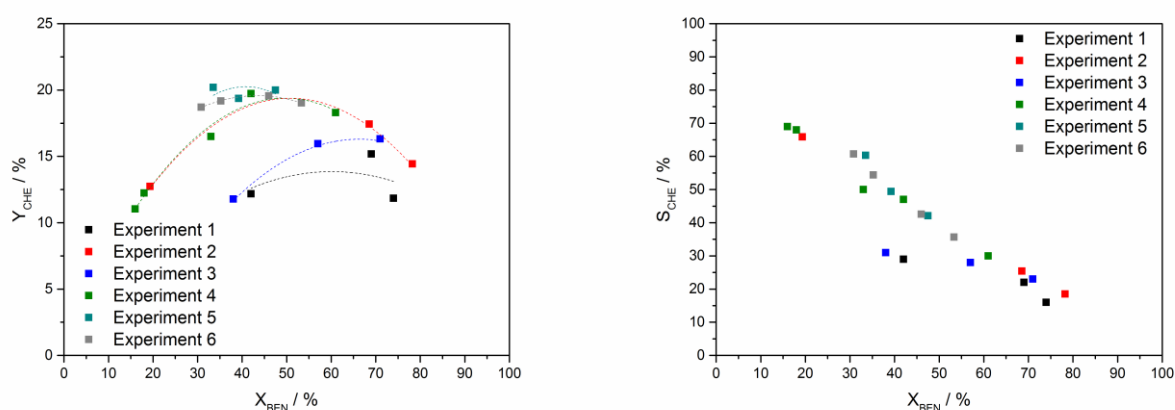


Abbildung 82: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, V_{BEN}/V_{H₂O} = 1/2, 1000 rpm, verschiedene V_{BEN}. Die genauen Reaktionsbedingungen der einzelnen Experimente sind im Anhang, Abschnitt 8.7.2 dargestellt.

5.2.3 Langzeituntersuchung

Experiment

Recyclingversuche im diskontinuierlichen Betrieb (siehe Abschnitt 5.1.5) hatten bereits gezeigt, dass unter Verwendung der optimalen Reaktionsbedingungen eine konstante, maximale Ausbeute an Cyclohexen über fünf Zyklen erreicht werden kann. Jedoch hat man dabei beobachtet, dass mit jedem Lauf die Aktivität des Katalysators abgenommen hat. Auf Grundlage der Vorexperimente in der kontinuierlichen Reaktionsführung wird im Folgenden die Langzeitstabilität des Katalysators im kontinuierlichen Betrieb unter Verwendung von 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ und 1,55 g NaOH sowie einem maximal möglichen Druck von 30 bar H_2 untersucht (Experiment 4, Tabelle 21), wie in Abbildung 83 dargestellt. Die unter den gegebenen Bedingungen erwartete Ausbeute an Cyclohexen von 20 % wird bis zu einer Reaktionszeit von 125 Stunden erzielt. Wie durch die Recyclinguntersuchungen (siehe Abschnitt 5.1.5) bereits erwartet, sinkt die Aktivität des Katalysators bei nahezu konstanten Selektivitäten mit fortlaufender Reaktionsdauer, so dass die Ausbeute an Cyclohexen nach einer Reaktionszeit von 260 Stunden auf 12 % sinkt.

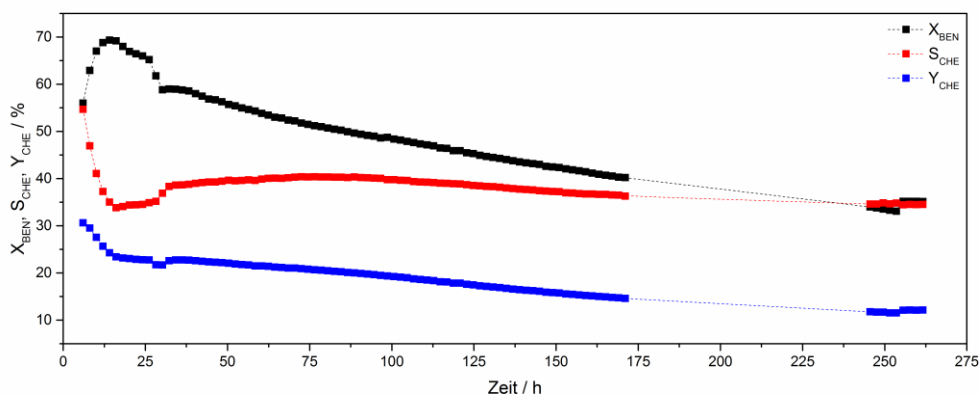


Abbildung 83: Langzeituntersuchung unter Verwendung von 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ – kalziniert bei $900\text{ }^\circ\text{C}$, 30 bar H_2 , 1,55 g NaOH, $V_{\text{BEN}} = 0,075\text{ mL/min}$, $V_{\text{BEN}}/V_{\text{H}_2\text{O}} = 1/2$, 1000 rpm, alle 60 min für 2 min 5 mL/min aus Phasenseparator im Kreislauf geführt.

Charakterisierung

Untersuchungen des Katalysators vor und nach einem Recyclingtest im diskontinuierlichen Betrieb hatten bereits ein Leaching von Zink in die wässrige Phase sowie eine ansteigende Partikelgröße von Ruthenium auf der Katalysatoroberfläche gezeigt (siehe Abschnitt 5.1.5). Diese Befunde werden erneut durch TEM-, ICP-OES- sowie UV-Vis-Messungen des Ein- und Ausbaukatalysators der Langzeituntersuchung bestätigt. Abbildung 84 stellt die Partikelgrößenverteilung inklusive Gaussverteilung für die Rutheniumpartikel dar, wobei ein Anstieg der Partikelgröße von 1,0 nm vor auf 2,1 nm nach der Reaktion festzustellen ist. Die beobachtete Deaktivierung während des Langzeitversuches muss dabei nicht allein auf die Agglomeration der Rutheniumpartikel auf der

Oberfläche beruhen. Vielmehr kann die Summe verschiedener Einflüsse zum beobachteten Aktivitätsverlust führen. Tabelle 22 zeigt, dass ein deutlicher Verlust der Aktivkomponente (0,3 Ma.-% Ruthenium) sowie von Zink während der Versuchsdauer von 260 Stunden zu beobachten ist. Wie in den vorherigen Abschnitten bereits diskutiert, kommt es bei ZnO im basischen Milieu zur Bildung von Zinkat, welches in Wasser löslich ist. Die Bildung von Zinkat kann durch die Untersuchung der wässrigen Reaktionslösung nach beendeter Reaktion mittels UV-Vis-Messungen, wie in Abbildung 85 dargestellt, nachgewiesen werden. Die zuvor beschriebenen Veränderungen des Katalysators während der Reaktionsdauer von 260 Stunden können einen Teil der beobachteten Deaktivierung erklären.

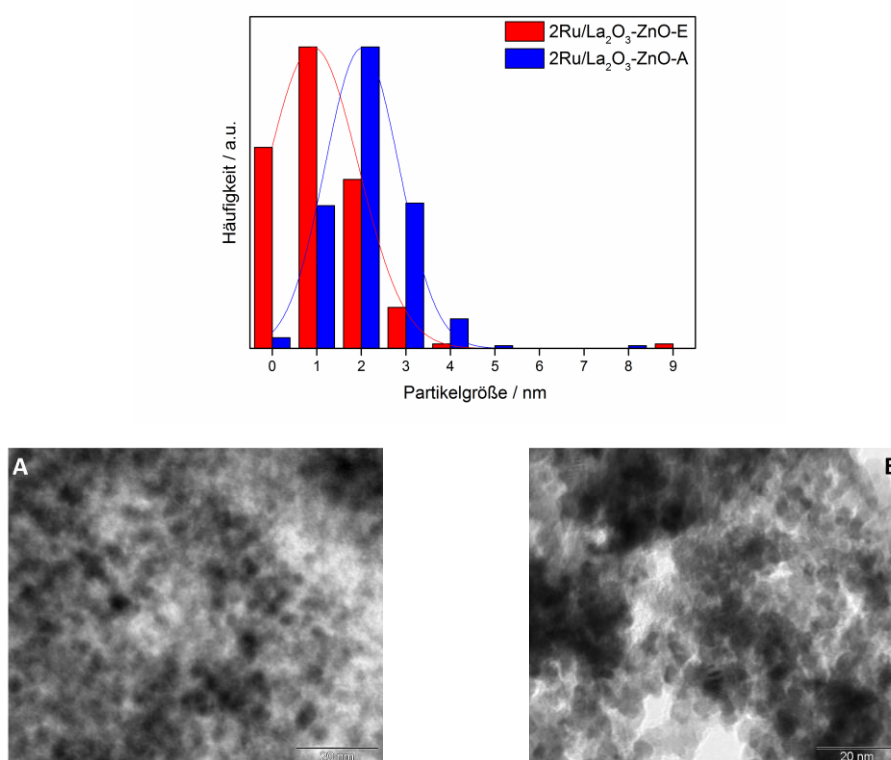


Abbildung 84: Partikelgrößenverteilung und exemplarische TEM-Aufnahmen von 2Ru/La₂O₃-ZnO. (A) Vor der Reaktion (B) Nach der Reaktion.

Tabelle 22: ICP-OES-Messungen des Katalysators vor und nach der Reaktion sowie der wässrigen Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 260 Stunden im kontinuierlichen Betrieb. ^ag/100 mL

Bezeichnung	Ma.-% _{Ru}	Ma.-% _{La}	Ma.-% _{Zn}	n _{La} /n _{Zn}
2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO-E	1,8±	66,0	2,8	11,0
2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO-A	1,5±	71,5	2,4	13,9
wässrige Phase	-	-	0,01 ^a	-

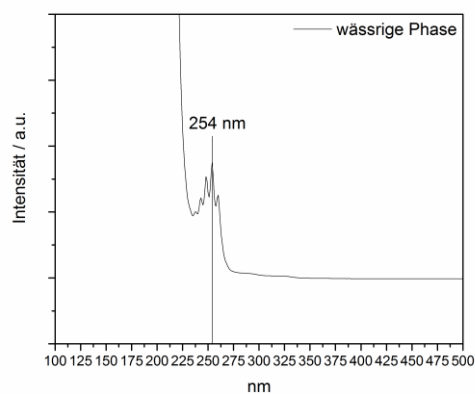


Abbildung 85: UV-Vis-Messung der wässrigen Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 260 Stunden im kontinuierlichen Betrieb.

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass unter den Reaktionsbedingungen von 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO, 1,55 g NaOH, 30 bar H₂ und 1000 rpm eine erfolgreiche Synthese von Cyclohexen, über einen Zeitraum von 260 Stunden, im kontinuierlichen Betrieb gelungen ist.

5.3 Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol

Der folgende Abschnitt befasst sich mit der diskontinuierlichen Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung azider Katalysatoren. Im ersten Schritt der Untersuchung gilt es, einen geeigneten Katalysator zu finden, für den im Anschluss daran die optimalen Reaktionsbedingungen ermittelt werden sollen.

5.3.1 Katalysatorscreening

Katalysatoren

Um Cyclohexen zu Cyclohexanol umsetzen zu können werden, wie bereits in Abschnitt 2.5 erläutert, azide Katalysatoren benötigt. Neben der Verwendung verschiedener Zeolithe sowie Ionentauscher wird durch Takamatsu et al.^[121] der mögliche Einsatz saurer Metalloxide vorgeschlagen. Zunächst wird unter Verwendung der Standardbedingung von 5 g Katalysator, 120 °C und 20 bar Argon ein Screening von verschieden möglichen Katalysatoren durchgeführt. Tabelle 23 gibt eine Übersicht der untersuchten Katalysatoren während des Screenings.

Tabelle 23: Übersicht des Katalysatorscreenings unter Verwendung verschiedener Metalloxide und Zeolithe. Reaktionsbedingungen: 5 g Katalysator, 60 mL Cyclohexen, 100 mL H₂O, 120 °C, 20 bar Argon, 1000 rpm. ^a Abweichende Katalysatormasse (15 g). ^b Abweichendes Eduktvolumen (50 mL Cyclohexen).

Katalysator	t [min]	S [%]	Y [%]
Al ₂ O ₃	360	0	0
Al ₂ O ₃ /SiO ₂	280	0	0
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	360	0	0
Ce ₂ O ₃	360	0	0
CuO	360	0	0
H-BEA-25 ^a	360	100	6
H-ZSM5-28 ^b	360	100	12
H-ZSM5-50 ^b	360	100	9
H-ZSM5-100 ^b	360	100	7
La ₂ O ₃	360	0	0
MgO ^a	360	0	0
Nafion SAC-13	360	100	0,3
TiO ₂	375	0	0
V ₂ O ₅	360	0	0
WO ₃	360	0	0

Katalysator	t [min]	S [%]	Y [%]
ZnO	360	0	0
SnO	360	0	0
TiO ₂ /SO ₄ (1,1 % S)	375	100	0,05
TiO ₂ /SO ₄ (3,1 % S)	375	100	0,09
TiO ₂ /WO ₃ (15 %)	360	100	0,02
ZrO ₂	360	0	0

Durch die Versuche wurde herausgefunden, dass keines der verwendeten Metalloxide eine Aktivität gegenüber der Umsetzung von Cyclohexen zu Cyclohexanol zeigt. Eine fast vernachlässigbare Ausbeute wird unter Verwendung von sulfatiertem Titandioxid sowie einer Mischung aus TiO₂/WO₃ erzielt. Die höchsten Aktivitäten gegenüber der Bildung von Cyclohexanol werden unter Verwendung der Zeolithe H-ZSM5 sowie H-BEA erreicht. Dabei konnte in keinem der Experimente eine Nebenproduktbildung beobachtet werden, weshalb eine Selektivität zu Cyclohexanol von 100 % erreicht wird. Die unter den genannten Standardbedingungen maximal erreichte Ausbeute von 12 % wird unter Verwendung von H-ZSM5-28 (SiO₂/Al₂O₃ = 28) erzielt. Die Zeolithe (H-BEA-25 und H-ZSM5 in unterschiedlichen SiO₂/Al₂O₃-Verhältnissen) unterscheiden sich somit lediglich in ihrer Aktivität hinsichtlich der Umsetzung von Cyclohexen zu Cyclohexanol. Um die Ursache der unterschiedlichen Aktivitäten genauer deuten zu können, werden die H-ZSM5-Zeolithe im Folgenden Abschnitt zunächst charakterisiert.

5.3.2 H-ZSM5 als Katalysator

Charakterisierung

Die Strukturanalyse der Zeolithe erfolgt über Beugungsexperimente mittels Röntgenstrahlung (XRD), wobei die erhaltenen Reflexe mit denen aus der Literatur verglichen werden. Vorteil der Charakterisierung von Zeolithen über Beugungsexperimente ist, dass sie als sogenannter *Fingerprint* des Materials angesehen werden können. Abbildung 86 zeigt die Röntgenpulverdiffraktogramme der verwendeten Zeolithe mit unterschiedlichen SiO₂/Al₂O₃-Verhältnissen. Dabei wird eine sehr gute Übereinstimmung mit den Reflexen der Literatur festgestellt.^[126, 155-156] Die zwei stärksten Reflexe bei kleinen Winkeln (7,9° und 8,8°), entsprechen den für Zeolithe charakteristischen Miller-Indizes [011] sowie [200].^[155]

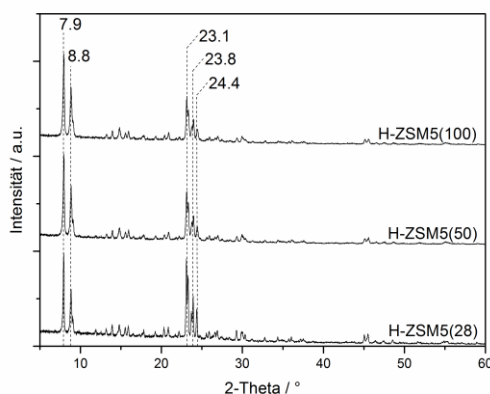


Abbildung 86: Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) der verwendeten H-ZSM5-Zeolithe mit unterschiedlichen SiO₂/Al₂O₃-Verhältnissen (28, 50, 100).

Um Aussagen über die Azidität der Zeolithe treffen zu können werden diese mittels NH₃-TPD sowie der Pyridin-DRIFTS untersucht. Die temperaturprogrammierte-Desorption von Ammoniak gibt hierbei Auskunft über die gesamte Anzahl der sauren Zentren, die Pyridin-DRIFTS hingegen über die Art dieser Zentren auf der Zeolithoberfläche.

Abbildung 87 zeigt die verschiedenen Profile der temperaturprogrammierten-Desorption von Ammoniak unter Verwendung der H-ZSM5-Zeolithe in unterschiedlichen SiO₂/Al₂O₃ Verhältnissen.

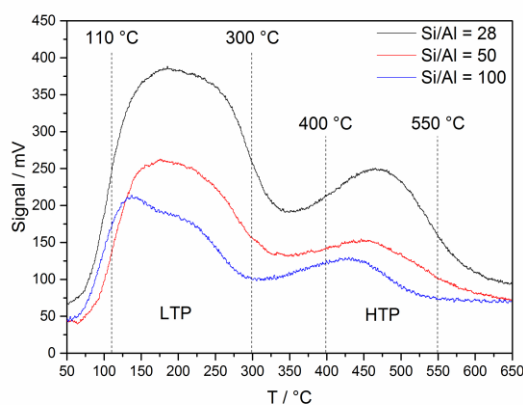


Abbildung 87: NH₃-TPD der Zeolithe mit unterschiedlichen SiO₂/Al₂O₃-Verhältnissen. Heizrate: 10 °C/min.

Es kann festgehalten werden, dass in allen Fällen zwei, für H-ZSM5-Zeolithe charakteristische Desorptionspeaks entstehen.^[157-158] Diese lassen sich in einen Niedrigtemperatur-Peak (LTP) zwischen 110 °C und 300 °C sowie einen Hochtemperatur-Peak (HTP) zwischen 400 °C und 550 °C einteilen und können schwach und stark sauren Zentren auf der Zeolithoberfläche zugeordnet werden. Dabei nimmt die Anzahl der sauren Zentren mit steigendem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis ab (2,33 mmol/g, 1,44 mmol/g und 0,98 mmol/g) und es ist eine Verschiebung des Hochtemperatur-Peaks hin zu höheren

Temperaturen zu beobachten. Dieser Effekt ist auf die Existenz von Extragitteraluminium mit sinkendem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zurückzuführen. Es wird angenommen, dass die schwach sauren Zentren des LTP lewissauren und die stark sauren Zentren des HTP brønstedsauren Zentren entsprechen.

Um eine genauere Aussage über die Art der sauren Zentren auf der Zeolithoberfläche treffen zu können, werden diese mittels Pyridin-DRIFTS untersucht. Die kontinuierliche Aufnahme von IR-Spektren bei verschiedenen Temperaturen ermöglicht es, Schwingungszustände unterschiedlich gebundener Adsorbate zu unterscheiden. So kann die Art und Stärke der sauren Zentren anhand der Veränderung der Signalintensität bewertet werden.

In allen Spektren lassen sich vier charakteristische Schwingungen erkennen. Die Bande um 1550 cm^{-1} ist der C-C-Streckschwingung eines Pyridinium-Ions, welches durch die Protonierung des Pyridins an einem brønstedsauren Zentrum entsteht, zuzuordnen. Lewissaure Zentren fungieren hingegen als Elektronenpaar-Akzeptoren und sind der C-C-Streckschwingung von molekular koordiniertem Pyridin bei 1450 cm^{-1} zuzuordnen. Eine Überlagerung beider Effekte ist im Bereich um 1490 cm^{-1} zu erkennen, während die Bande um 1600 cm^{-1} physisorbierten Pyridin zugeordnet werden kann.^[126, 159] Abbildung 88 stellt die aufgenommenen Spektren unter Verwendung der unterschiedlichen Zeolithe dar.

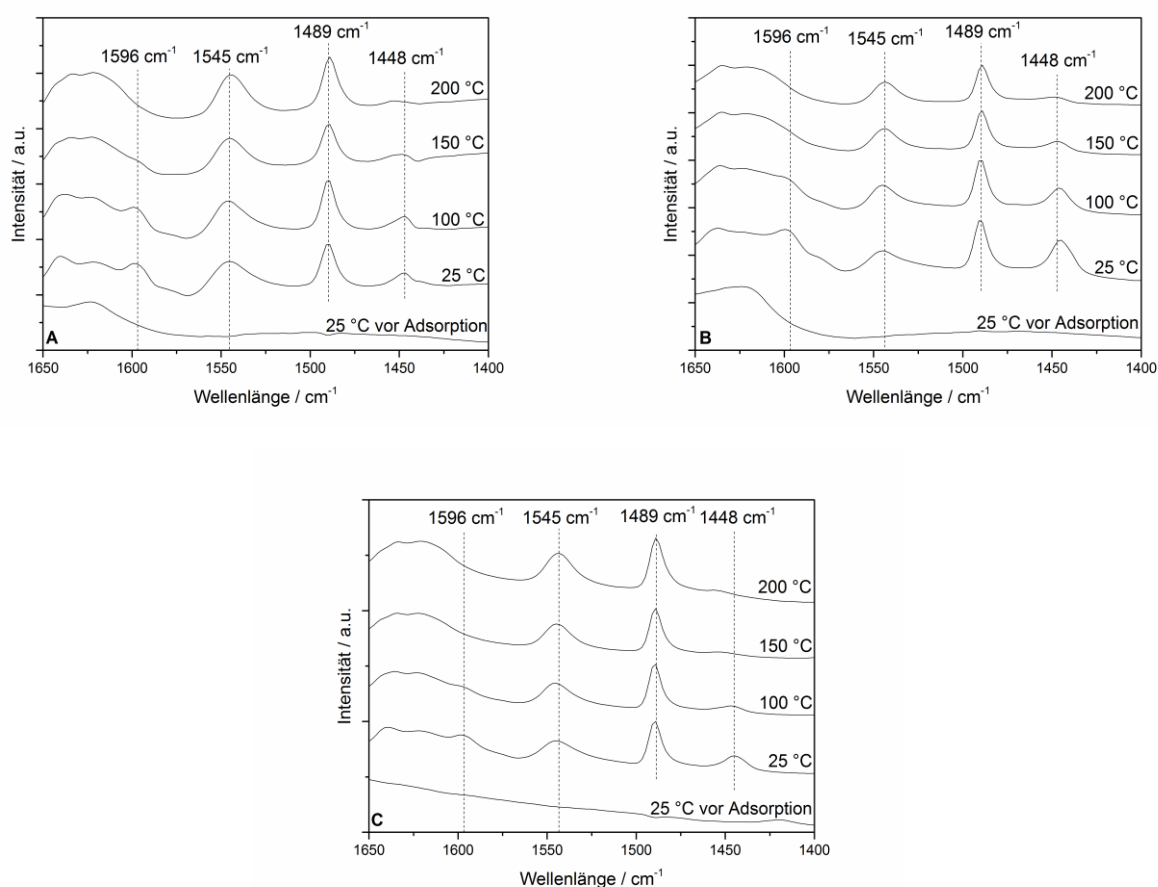


Abbildung 88: Pyridin-DRIFTS unter Verwendung von H-ZSM5 mit unterschiedlichen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen: A = 28, B = 50, C = 100 und bei verschiedenen Temperaturen.

Anhand der Spektren lassen sich für die verschiedenen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse gleiche Trends ableiten: während das Signal des an den brønstedsauren Zentren adsorbierten Pyridins beim Aufheizen sichtbar bleibt, nehmen die Banden des physisorbierten und des an die lewissauren Zentren adsorbierten Pyridins bei höheren Temperaturen ab. Damit kann die Zuordnung der zwei unterschiedlichen Peaks (HTP und LTP) aus der NH_3 -TPD bestätigt werden.

Tabelle 24 stellt die Daten der Charakterisierung der H-ZSM5-Zeolithe, unter Verwendung verschiedener $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Verhältnisse, inklusiver spezifischer Oberfläche, zusammenfassend dar.

Tabelle 24: Zusammenfassung der charakteristischen Daten für H-ZSM5 in verschiedenen $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen.

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$N_{\text{azider Zentren}}$ [mmol/g _{Zeolith}]	BET_{Ar} [m ² /g]
28	2,33	417,26
50	1,44	415,96
100	0,98	385,91

Optimierung der Reaktionsbedingungen

Abbildung 89 zeigt den üblichen Reaktionsverlauf der Hydratisierung von Cyclohexen unter den gegebenen Reaktionsbedingungen und der Verwendung von H-ZSM5 als Katalysator. Bereits während der Aufheizphase sind geringe Umsätze an Cyclohexen zu beobachten, wodurch der abweichende Verlauf bei geringen Reaktionszeiten erklärt werden kann. In allen Experimenten werden Selektivitäten von 100 % erreicht und der Einsatz verschiedener Zeolithe unterscheidet sich lediglich hinsichtlich der Bildungsgeschwindigkeit zu Cyclohexanol.

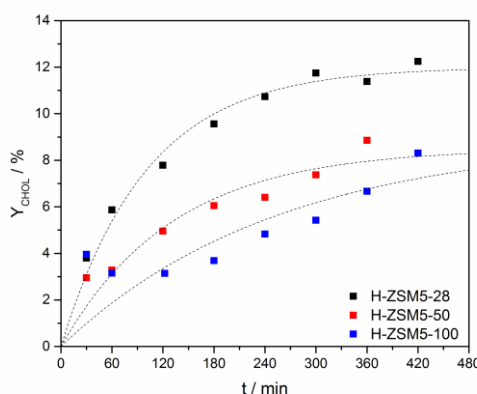


Abbildung 89: Ausbeute-Zeit-Diagramm der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol. Reaktionsbedingungen: 5 g Zeolith, 120 °C, 20 bar Ar, 50 mL Cyclohexen, 100 mL H₂O, 1000 rpm.

Abbildung 90 stellt den Zusammenhang der Bildungsgeschwindigkeit an Cyclohexanol und der Anzahl azider Zentren auf der Katalysatoroberfläche dar, wobei ein linearer Zusammenhang zwischen der Anzahl azider Zentren und der Bildungsgeschwindigkeit von Cyclohexanol beobachtet wird. Folglich sollte eine Erhöhung der Katalysatormasse zu einer Steigerung der Reaktionsrate führen, jedoch keinen Einfluss auf den Gleichgewichtsumsatz haben. Auf Grund der höheren Aktivität unter den gegebenen Reaktionsbedingungen wird eine Optimierung des optimalen Reaktionsfensters unter Verwendung von H-ZSM5-28 durchgeführt.

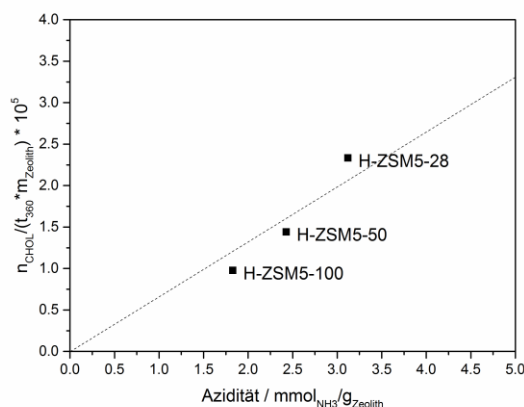


Abbildung 90: Zusammenhang der Anzahl an azider Zentren sowie der Bildungsgeschwindigkeit von Cyclohexanol nach 360 Minuten. Reaktionsbedingungen: 5 g H-ZSM5-(28, 50, 100), 50 mL Cyclohexen, 100 mL dest. Wasser, 120 °C, 20 bar, 1000 rpm.

Bei der Untersuchung des optimalen Reaktionsfensters der Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen gilt es einen Kompromiss zwischen ausreichend hoher Aktivität und maximal möglicher Ausbeute zu finden. Abbildung 91 stellt den Einfluss des Druckes sowie der Temperatur auf die Ausbeute von Cyclohexanol nach einer Reaktionszeit von 360 Minuten (links) sowie 420 Minuten (rechts) unter Verwendung von 5 g H-ZSM5-28 als Katalysator dar.

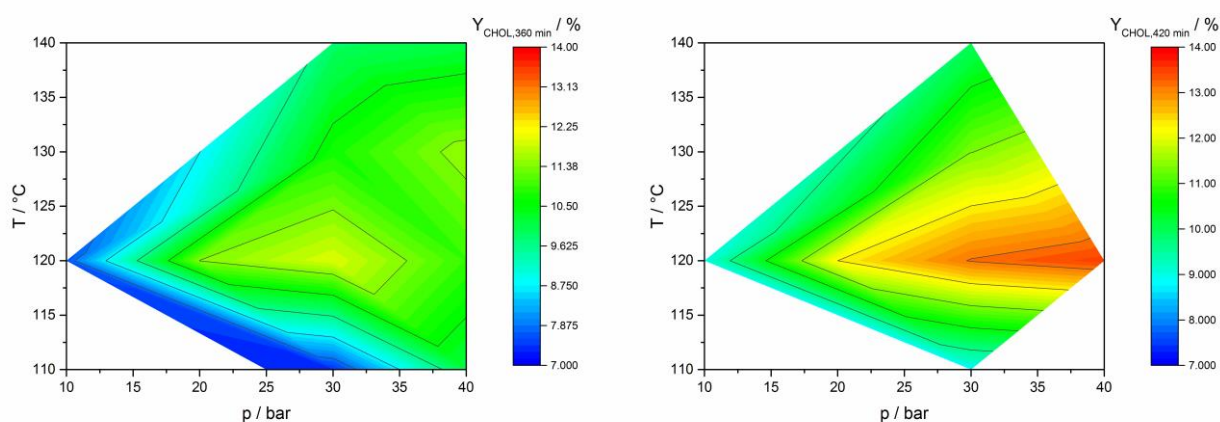


Abbildung 91: Erzielte Ausbeute in Abhängigkeit von Druck (Argon) sowie Temperatur bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. (links) Erzielte Ausbeute nach einer Reaktionszeit von 360 Minuten. (rechts) Erzielte Ausbeute an Cyclohexanol nach einer Reaktionszeit von 420 Minuten. Reaktionsbedingungen: 5 g H-ZSM5-28, 50 mL Cyclohexen, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Um eine ausreichend hohe Reaktionsgeschwindigkeit sowie eine wirtschaftliche Ausbeute zu erzielen, wird das Reaktionsfenster zwischen 110 °C und 140 °C sowie einem Druck zwischen 10 bar und 40 bar untersucht. Die Optimierung zeigt, dass ab einer Temperatur von 120 °C sowie einem Druck von 10 bar eine Bildung von Cyclohexanol beobachtet werden kann, die maximal erreichbare Ausbeute jedoch erst mit einem steigendem Druck, hin zu 40 bar, erreicht wird. So wird nach einer Reaktionszeit von 420 Minuten der maximal mögliche Gleichgewichtsumsatz von 13 % erreicht (vergleich mit Abschnitt 2.5). Die Reaktion besitzt somit ihr Optimum bei 120 °C und 40 bar Argon unter Verwendung von 5 g H-ZSM5-28 als Katalysator.

5.4 Bildung von Cyclohexanol aus dem Reaktionsgemisch der selektiven Hydrierung

Abschnitt 5.2 erläutert die selektive Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb unter Verwendung von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ als Katalysator. Abschnitt 5.3 befasst sich mit der zweiten Teilreaktion, der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung von H-ZSM5-28 als Katalysator. Im Folgenden gilt es die beiden Teilreaktionen zu kombinieren und unter den optimalen Reaktionsbedingungen Cyclohexanol direkt aus dem Reaktionsgemisch der kontinuierlichen Fahrweise zu gewinnen.

Abbildung 92 stellt den Verlauf der Bildung von Cyclohexanol in Abhängigkeit der Zeit und unter Verwendung der in Abschnitt 5.3 optimierten Reaktionsbedingungen dar. Hierbei wird ein Reaktionsgemisch aus 51 % Benzol, 29 % Cyclohexan und 20 % Cyclohexen, was in etwa dem Reaktionsgemisch der kontinuierlichen Fahrweise nach einer Reaktionszeit von 100 Stunden entspricht (siehe Abbildung 83), zu Cyclohexanol umgesetzt. Es fällt auf, dass der erzielte Gleichgewichtsumsatz mit einem Wert von 11 % unterhalb des erwarteten Umsatzes von 13 % (Vergleich mit Abbildung 91) liegt. Der Versuch, durch die Erhöhung der Katalysatormasse einen Einfluss auf die Reaktion zu nehmen, hat, wie bereits in vorherigen Experimenten herausgefunden wurde, lediglich eine Aktivitätssteigerung zur Folge. Gleichzeitig zeigt sich aber, dass sich die Reaktion im Gleichgewicht befindet und keine Änderung mehr über den zeitlichen Verlauf stattfindet. Ähnliche Beobachtungen werden von Zhang et al.^[111] gemacht. Sie führen die geringere Ausbeute auf die herabgesetzte Gleichgewichtskonzentration von Cyclohexen in der wässrigen Phase, durch die Anwesenheit von Benzol und Cyclohexan, zurück. Dennoch wird, trotz der Anwesenheit von Benzol sowie Cyclohexan, eine Selektivität von 100 % zu Cyclohexanol erreicht.

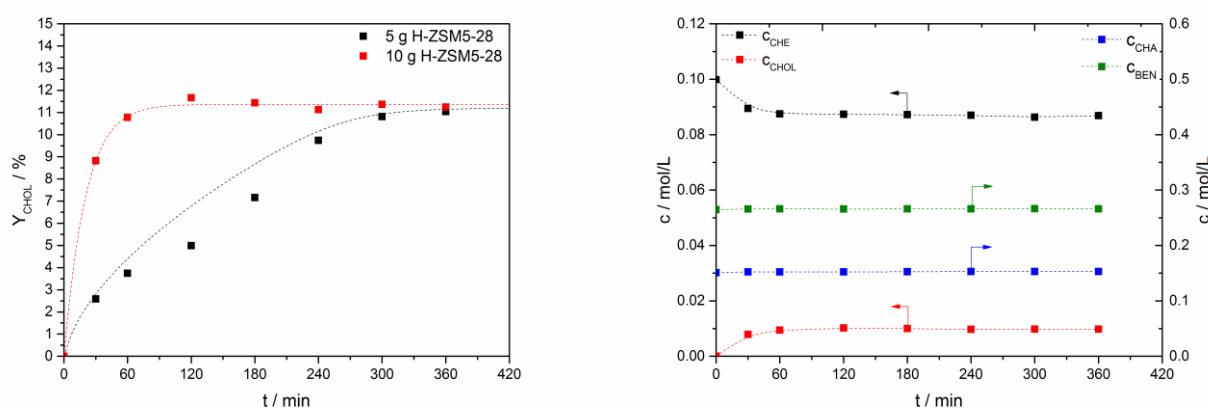


Abbildung 92: Umsetzung eines Produktgemisches der selektiven Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb zu Cyclohexanol unter Verwendung der optimalen Reaktionsbedingungen. Ausbeute von Cyclohexanol unter Verwendung verschiedener Massen an H-ZSM5-28 als Katalysator (links). Konzentrationsverlauf von Cyclohexen, Cyclohexanol, Cyclohexan sowie Benzol unter Verwendung von 10 g H-ZSM5-28 (rechts). Reaktionsbedingungen: H-ZSM5-28, 50 mL Produktgemisch, 100 mL dest. Wasser, 120 °C, 40 bar Argon, 1000 rpm.

6 Zusammenfassung

Eine Vielzahl chemischer Reaktionen werden trotz eines bereits bestehenden Prozesses immer weiter optimiert. Ausschlaggebend für die Entscheidung einer Optimierung sind meist verknappende Rohstoffverfügbarkeiten sowie wirtschaftliche Faktoren. Um Prozesse ökonomischer zu gestalten und hinsichtlich ihrer Wirtschaftlichkeit besser bewerten zu können, helfen die zwölf Prinzipien der grünen Chemie.^[1]

Die vorliegende Arbeit zeigt einen effizienten Weg zur Bildung von Cyclohexanol auf Basis von Benzol über das Zwischenprodukt Cyclohexen auf. Dabei wurde ein Prozess für einen Grundbaustein entwickelt, welcher für die weitere Produktion der Monomere Adipinsäure oder ϵ -Caprolactam eingesetzt wird. Als Schlüsselschritt dieser Reaktionsführung wird die selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen an Trägerkatalysatoren gesehen, welches in einer zweiten, nachgeschalteten Hydratisierung unter Verwendung azider Katalysatoren weiter zum Cyclohexanol umgesetzt wird.

Grundlage für die Optimierung der ersten Teilreaktion bildet ein Katalysatorkonzept unter Verwendung von $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ sowie einer geringen Menge an NaDCA, welches zu einer maximalen Cyclohexenausbeute von 22 % geführt hat.

Ausgehend von diesem Konzept stellt Abbildung 93 die unterschiedlichen Stadien der Katalysatoroptimierung im Verlauf der Dissertation dar. Eine erste Steigerung der Selektivität über den Umsatz von Benzol und der damit verbundenen Maximierung der Ausbeute auf 30 % konnte durch Erhöhung der Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials von 500 °C auf 900 °C sowie einer Optimierung der Reaktionsbedingungen (Erhöhung $m_{\text{Kat.}}$ von 1,5 g auf 3 g sowie p_{H_2} von 20 bar auf 50 bar ohne Verwendung zusätzlicher Additive) unter Zuhilfenahme der statistischen Versuchsplanung erzielt werden (rote Quadrate). Wie durch Experimente unter Variation des Partialdruckes nachgewiesen werden konnte, ist die erzielte Selektivitätssteigerung bei höheren Drücken auf eine erhöhte Oberflächenkonzentration an Wasserstoff zurückzuführen.

Die nötige Stabilität des Katalysators, für eine Anwendung im kontinuierlichen Betrieb, konnte über Recyclingtests von fünf Zyklen bestätigt werden. Verschiedene Charakterisierungen haben gezeigt, dass es neben einer Erhöhung des pH-Wertes des Reaktionsgemisches zu einer in-situ-Bildung von Zinkat aus dem Trägermaterial in diesem kommt. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung des Zinkats einen entscheidenden Einfluss auf den Verlauf der Selektivität hat, da eine Adsorption dessen vermutlich zu einer Erhöhung der hydrophilen Katalysatorstruktur führt und sich dadurch eine stabilere Hydrathülle um diesen ausbildet.

Die Erkenntnisse aus der statistischen Versuchsplanung sowie die detaillierten Charakterisierungen des Katalysators verhalfen dabei, gezielte Optimierungen am Katalysator vorzunehmen. Somit konnte einerseits unter Verwendung von 6 g $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ (blaue Quadrate) die Ausbeute auf 33 % gesteigert und durch den Zusatz von NaOH, unter Verwendung von 3 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$ (grüne

Quadrate), die Ausbeute an Cyclohexen auf 35 % maximiert werden. Die Steigerung der Selektivität über den Umsatz ist hierbei vor allem auf die exzellenten, hydrophilen Eigenschaften des Katalysators zurückzuführen.

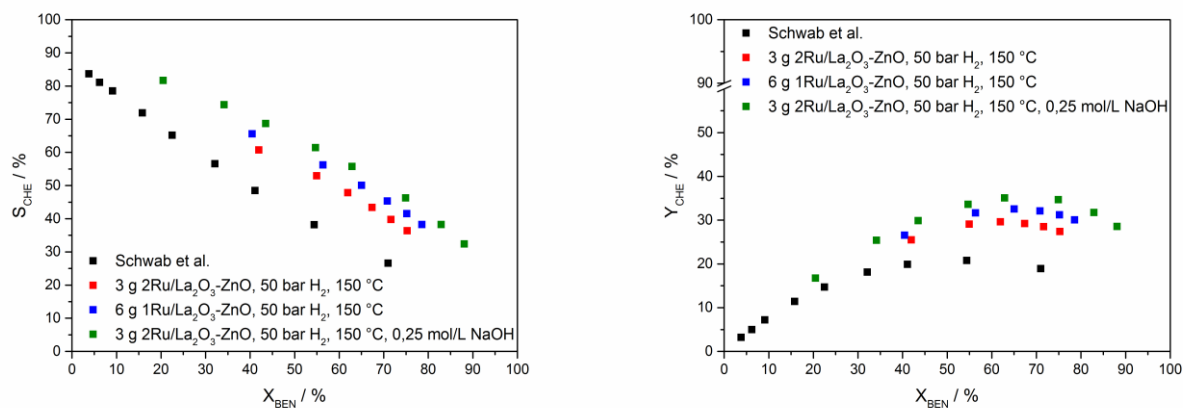


Abbildung 93: Verschiedene Optimierungsstadien zur Verbesserung des Katalysators 2Ru/La₂O₃-ZnO. Reaktionsbedingungen Schwab et al.^[101]: 1,5 g 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) (kalziniert bei 500 °C), 4 mg NaDCA, 20 bar, 150 °C. Reaktionsbedingungen Rest: xRu/La₂O₃-ZnO(5/1) (kalziniert bei 900 °C), 50 bar.

Der zweite Teil der Arbeit befasste sich mit dem Design und Bau einer kontinuierlichen Laborapparatur (siehe Abbildung 94) zur selektiven Benzolhydrierung, unter Verwendung geeigneter Rutheniumträgerkatalysatoren. Dabei gelang es erstmalig ein Konzept umzusetzen, welches die wässrige Katalysatorsuspension bereits im Reaktor durch die Verwendung einer hydrophoben Filterkerze von der organischen Reaktionsmasse trennt.

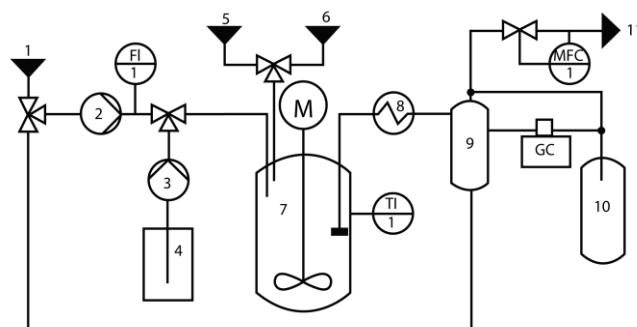


Abbildung 94: Links: Foto der kontinuierlichen Laborapparatur der selektiven Benzolhydrierung zu Cyclohexen. Rechts: Schematisches Verfahrensfliessbild. 1 Nachdosierung Wasser, 2 und 3 Pumpe, 4 Benzolvorrat, 5 Wasserstoff, 6 Argon, 7 Reaktor, 8 Kühler, 9 Phasenseparator, 10 Abfall, 11 Gasauslass.

Wie in unterschiedlichen Experimenten gezeigt wurde, konnte die gewonnene Expertise aus diskontinuierlicher Fahrweise in ähnlichen Trends erfolgreich auf den kontinuierlichen Betrieb übertragen werden. Dies verhalf zu einer schnellen und vor allem effizienten Optimierung der

Reaktionsbedingungen. Auf Grund sicherheitstechnischer Einschränkungen konnte im Rahmen der möglichen Randbedingungen eine maximale Ausbeute an Cyclohexen von 20 % unter Verwendung von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) als Katalysator erreicht werden. Eine Langzeituntersuchung von 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1) und einer wässrigen Lösung aus 0,5 mol/L NaOH hat eine Katalysatordeaktivierung über einen Zeitraum von 260 Stunden aufgezeigt. Die Abnahme der Aktivität ist vor allem auf eine ansteigende Rutheniumpartikelgröße sowie ein Leaching von Ruthenium und Zink in Form von Zinkat zurückzuführen. Dies führte dazu, dass die erwartete Ausbeute an Cyclohexen von 20 % nur bis zu einer Reaktionszeit von 125 Stunden erzielt werden konnte.

Der letzte Abschnitt der vorliegenden Arbeit beschäftigte sich mit der diskontinuierlichen Flüssigphasenhydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol. Dabei konnte Cyclohexen in diskontinuierlichen Experimenten unter Verwendung von H-ZSM5 mit einem SiO₂/Al₂O₃-Verhältnis von 28 sowie den optimierten Bedingungen von 5 g Zeolith, 40 bar Argon und einer Temperatur von 120 °C erfolgreich mit einer Selektivität von 100 % zu Cyclohexanol hydratisiert werden. NH₃-TPD-Messungen haben ergeben, dass die beobachtete Aktivität der Zeolithe linear mit der Anzahl azider Zentren auf der Oberfläche zusammenhängt.

Weiter wird die erfolgreiche Synthese von Cyclohexanol aus dem Reaktionsgemisch der kontinuierlichen Reaktionsführung veranschaulicht.

Tabelle 25 fasst die erzielten Ergebnisse der beiden Teilreaktionen sowie der Umsetzung des Reaktionsgemisches zusammen.

Tabelle 25: Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse aus der selektiven Benzolhydrierung sowie der Hydratisierung von Cyclohexen. ^aMaximal gemessene Selektivität im kontinuierlichen Betrieb.

Edukt	Betrieb	Kat.	m _{Kat.} [g]	T [°C]	p _{H2} [bar]	Additiv	X [%]	S [%]	Y [%]
Benzol	diskonti.	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	3	150	50	-	62	48	30
Benzol	diskonti.	1Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	6	150	50	-	65	50	33
Benzol	diskonti.	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	3	150	50	NaOH	63	56	35
Benzol	konti.	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	3	150	30	NaOH	51	40	20
Benzol ^a	konti.	2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO	3	150	30	NaOH	16	69	11
Cyclohexen	diskonti.	H-ZSM5-28	5	120	40	-	14	100	14
Reaktionsgemisch	diskonti.	H-ZSM5-28	5	120	40	-	11	100	11

7 Literatur

- [1] M. Poliakoff, P. Licence, *Nat.* **2007**, 450, 810-812.
- [2] H. Ishida, *Catal. Surv. Asia* **1997**, 1, 241-246.
- [3] H. Spod, M. Lucas, P. Claus, *Catalysts* **2015**, 5, 1756-1769.
- [4] H. Spod, M. Lucas, P. Claus, *Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress 2015: APCCChE 2015, incorporating CHEMECA 2015. Melbourne: Engineers Australia* **2015**, 2218-2228.
- [5] H. Spod, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Eng. Technol.* **2015**, 38, 1340-1342.
- [6] H. Spod, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, 87, 559-562.
- [7] H. Spod, M. Lucas, P. Claus, *ChemCatChem* **2016**, 8, 2659-2666.
- [8] J. S. Kussi, H. J. Leimkühler, R. Perne, *Chem. Ing. Tech.* **2000**, 72, 1285-1293.
- [9] J. C. Gentry, *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* **2007**, 2, 272-277.
- [10] J. Weitkamp, Y. Traa, A. Raichle, *Chem. Ing. Tech.* **2001**, 73, 947-956.
- [11] H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie, Vol. 6*, Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [12] M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, WILEY-VCH, Weinheim, **2006**.
- [13] F. Cavani, S. Alini, in *Sustainable Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2009**.
- [14] M. T. Musser, *Cyclohexanol and Cyclohexanone*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2011**.
- [15] M. T. Musser, in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [16] G. Dahlhoff, J. P. M. Niederer, W. F. Hoelderich, *Catal. Rev.* **2001**, 43, 381-441.
- [17] O. Mitsui, Y. Fukuoka, Process for producing a cycloolefin, 1987, US4678861.
- [18] O. Mitsui, Y. Fukuoka, O. Kurashiki, Verfahren zur Herstellung von cyclischen Alkoholen, 1984, DE3441072.
- [19] H. Nagahara, M. Konishi, Process for producing cycloolefins, 1988, US4734536.
- [20] H. N. Y. Fukuoka, *Presented before the Division of Petroleum Chemistry, Inc. American Chemical Society New York City Meeting* **1991**.
- [21] R. Ahamed Imam, H. Freund, R. P. M. Guit, C. Fellay, R. J. Meier, K. Sundmacher, *Org. Process Res. Dev.* **2013**, 17, 343-358.
- [22] K. Yamashita, H. Obana, I. Katsuta, Method for partially hydrogenating a monocyclic aromatic hydrocarbon, 1993, EPO552809A1.
- [23] K. Yamashita, H. Obana, I. Katsuta, Method for partially hydrogenating a monocyclic aromatic hydrocarbon, 1993, US005457251A.
- [24] H. Nagahara, M. Ono, M. Konishi, Y. Fukuoka, *Appl. Surf. Sci.* **1997**, 121-122, 448-451.

- [25] T. Okuhara, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3641-3666.
- [26] K. Tanabe, W. F. Hölderich, *Appl. Catal., A* **1999**, *181*, 399-434.
- [27] L. Foppa, J. Dupont, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 1886-1897.
- [28] J. S. Beck, W. O. Haag, F. Buonomo, D. Sanfilippo, F. Trifirò, H. Arnold, F. Döbert, J. Gaube, *Organic Reactions: Sections 4.1 – 4.4*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2008**.
- [29] B. Hartog, Preparation of cyclic alkenes, 1968, US 3391206.
- [30] W. C. Drinkard, Selektive Hydrierung von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Cycloolefinen, 1971, US4339604.
- [31] L. Ronchin, L. Toniolo, *Catal. Today* **1999**, *48*, 255-264.
- [32] I. Horiuti, M. Polanyi, *Trans. Faraday Soc.* **1934**, *30*, 1164-1172.
- [33] L. Ronchin, L. Toniolo, *Appl. Catal., A* **2001**, *208*, 77-89.
- [34] M. F. F. Rodrigues, A. J. G. Cobo, *Catal. Today* **2010**, *149*, 321-325.
- [35] S.-I. Niwa, F. Mizukami, S. Isoyama, T. Tsuchiya, K. Shimizu, S. Imai, J. Imamura, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1986**, *36*, 236-246.
- [36] L. Ronchin, L. Toniolo, *Catal. Today* **2001**, *66*, 363-369.
- [37] L. Ronchin, L. Toniolo, *React Kinet Catal Lett* **2003**, *78*, 281-289.
- [38] L. Ronchin, A. Vavasori, L. Toniolo, *React Kinet Catal Lett* **2005**, *86*, 331-337.
- [39] Z. Liu, S. Xie, B. Liu, J.-F. Deng, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 1057-1058.
- [40] J. Wang, Y. Wang, S. Xie, M. Qiao, H. Li, K. Fan, *Appl. Catal., A* **2004**, *272*, 29-36.
- [41] S. Liu, Z. Liu, Z. Wang, S. Zhao, Y. Wu, *Appl. Catal., A* **2006**, *313*, 49-57.
- [42] P.-Q. Yuan, B.-Q. Wang, Y.-M. Ma, H.-M. He, Z.-M. Cheng, W.-K. Yuan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *309*, 124-130.
- [43] G. Zhou, J. Liu, X. Tan, Y. Pei, M. Qiao, K. Fan, B. Zong, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 12205-12213.
- [44] G. Zhou, X. Tan, Y. Pei, K. Fan, M. Qiao, B. Sun, B. Zong, *ChemCatChem* **2013**, *5*, 2425-2435.
- [45] G. Zhou, Y. Pei, Z. Jiang, K. Fan, M. Qiao, B. Sun, B. Zong, *J. Catal.* **2014**, *311*, 393-403.
- [46] X. Yan, Q. Zhang, M. Zhu, Z. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2016**, *413*, 85-93.
- [47] C. Milone, G. Neri, A. Donato, M. G. Musolino, L. Mercadante, *J. Catal.* **1996**, *159*, 253-258.
- [48] P. T. Suryawanshi, V. V. Mahajani, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *69*, 154-160.
- [49] V. Mazzieri, P. L'Argentière, N. Fígoli, *React Kinet Catal Lett* **2004**, *81*, 107-112.
- [50] G.-Y. Fan, R.-X. Li, X.-J. Li, H. Chen, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 1394-1397.
- [51] G.-Y. Fan, W.-D. Jiang, J.-B. Wang, R.-X. Li, H. Chen, X.-J. Li, *Catal. Commun.* **2008**, *10*, 98-102.
- [52] F. Schwab, M. Lucas, P. Claus, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 10453-10456.
- [53] R. S. Suppino, R. Landers, A. J. G. Cobo, *Appl. Catal., A* **2013**, *452*, 9-16.
- [54] S. U. Nandanwar, A. A. Dabbawala, M. Chakraborty, H. C. Bajaj, S. Mukhopadhyay, K. T. Shenoy, *Res. Chem. Intermed.* **2015**, *42*, 1557-1569.

- [55] S.-I. Niwa, F. Mizukami, M. Kuno, K. Takeshita, H. Nakamura, T. Tsuchiya, K. Shimizu, J. Imamura, *J. Mol. Catal.* **1986**, *34*, 247-249.
- [56] S. Xie, M. Qiao, H. Li, W. Wang, J.-F. Deng, *Appl. Catal., A* **1999**, *176*, 129-134.
- [57] J. Patzlaff, J. Gaube, *Chem. Ing. Tech.* **1997**, *69*, 1462-1466.
- [58] J. W. da-Silva, A. J. G. Cobo, *Appl. Catal., A* **2003**, *252*, 9-16.
- [59] E. V. Spinacé, J. M. Vaz, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 91-96.
- [60] J. Ning, J. Xu, J. Liu, F. Lu, *Catal. Lett.* **2006**, *109*, 175-180.
- [61] V. Mazzieri, N. Fígoli, F.-C. Pascual, P. L'Argentiére, *Catal. Lett.* **2005**, *102*, 79-82.
- [62] F. Döbert, J. Gaube, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, *51*, 2873-2877.
- [63] F. Schwab, M. Lucas, P. Claus, *Green Chem.* **2013**, *15*, 646-649.
- [64] T. Wu, P. Zhang, T. Jiang, D. Yang, B. Han, *Sci. China: Chem.* **2014**, *58*, 93-100.
- [65] S.-C. Hu, Y.-W. Chen, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2001**, *76*, 954-958.
- [66] H. Liu, T. Jiang, B. Han, S. Liang, W. Wang, T. Wu, G. Yang, *Green Chem.* **2011**, *13*, 1106.
- [67] H. Liao, D. Ouyang, J. Zhang, Y. Xiao, P. Liu, F. Hao, K. You, H. a. Luo, *Chem. Eng. J.* **2014**, *243*, 207-216.
- [68] P. da Costa Zonetti, R. Landers, A. J. G. Cobo, *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254*, 6849-6853.
- [69] H. Sun, L. Chen, S. Li, H. Jiang, Y. Zhang, B. Ren, Z. Liu, S. Liu, *J. Rare Earths* **2013**, *31*, 1023-1028.
- [70] H. Liao, J. Zhang, P. Liu, F. Hao, K. You, H. a. Luo, *Synth. React. Inorg., Met.-Org., Nano-Met. Chem.* **2013**, *43*, 1206-1211.
- [71] T. Zhang, Z. Wang, Q. Zhao, F. Li, W. Xue, *J. Nanomater.* **2015**, *2015*, 1-8.
- [72] J. Bu, J.-L. Liu, X.-Y. Chen, J.-H. Zhuang, S.-R. Yan, M.-H. Qiao, H.-Y. He, K.-N. Fan, *Catal. Commun.* **2008**, *9*, 2612-2615.
- [73] J.-L. Liu, L.-J. Zhu, Y. Pei, J.-H. Zhuang, H. Li, H.-X. Li, M.-H. Qiao, K.-N. Fan, *Appl. Catal., A* **2009**, *353*, 282-287.
- [74] J.-L. Liu, Y. Zhu, J. Liu, Y. Pei, Z. H. Li, H. Li, H.-X. Li, M.-H. Qiao, K.-N. Fan, *J. Catal.* **2009**, *268*, 100-105.
- [75] W. Wang, H. Liu, T. Wu, P. Zhang, G. Ding, S. Liang, T. Jiang, B. Han, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *355*, 174-179.
- [76] W. Wang, H. Liu, G. Ding, P. Zhang, T. Wu, T. Jiang, B. Han, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1836-1843.
- [77] M. Hronec, Z. Cvengrošová, M. Králik, G. Palma, B. Corain, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1996**, *105*, 25-30.
- [78] C. Zanutelo, R. Landers, W. A. Carvalho, A. J. G. Cobo, *Appl. Catal., A* **2011**, *409-410*, 174-180.
- [79] J. Liu, S. He, C. Li, F. Wang, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2*, 7570-7577.

-
- [80] H. S. Minghao Wang, Jin Zhou, Shudong Wang, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 1543-1550.
- [81] P. Zhang, T. Wu, T. Jiang, W. Wang, H. Liu, H. Fan, Z. Zhang, B. Han, *Green Chem.* **2013**, *15*, 152-159.
- [82] J. Struijk, M. d'Angremond, W. J. M. L.-d. Regt, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal., A* **1992**, *83*, 263-295.
- [83] Y. Qu, C. Fang, C. Qian, Q. He, J. Wang, *Reac Kinet Mech Cat* **2014**, 1-16.
- [84] J. Struijk, R. Moene, T. van der Kamp, J. J. F. Scholten, *Appl. Catal., A* **1992**, *89*, 77-102.
- [85] Y. Qu, C. Fang, C. Qian, Q. He, J. Wang, *Reac Kinet Mech Cat* **2014**, *111*, 647-662.
- [86] X. Zhou, H. Sun, W. Guo, Z. Liu, S. Liu, *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 53-59.
- [87] E. T. Silveira, A. P. Umpierre, L. M. Rossi, G. Machado, J. Morais, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, S. R. Teixeira, P. F. P. Fichtner, J. Dupont, *Chem. - Eur. J.* **2004**, *10*, 3734-3740.
- [88] F. Schwab, M. Lucas, P. Claus, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 10637-10640.
- [89] W. Xue, Y. Qin, F. Li, Y. Wang, Z. Wang, *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 1913-1918.
- [90] H. Sun, Y. Pan, H. Wang, Y. Dong, Z. Liu, S. Liu, *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 610-620.
- [91] H. Sun, H. Jiang, S. Li, Y. Dong, H. Wang, Y. Pan, S. Liu, M. Tang, Z. Liu, *Chem. Eng. J.* **2013**, *218*, 415-424.
- [92] Z. Liu, W.-L. Dai, B. Liu, J.-F. Deng, *J. Catal.* **1999**, *187*, 253-256.
- [93] C. Fan, Y.-A. Zhu, X.-G. Zhou, Z.-P. Liu, *Catal. Today* **2011**, *160*, 234-241.
- [94] P.-Q. Yuan, B.-Q. Wang, Y.-M. Ma, H.-M. He, Z.-M. Cheng, W.-K. Yuan, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *301*, 140-145.
- [95] Y. Xia, C. Fan, Z.-L. Zhou, Y.-A. Zhu, X.-G. Zhou, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *370*, 44-49.
- [96] H. Sun, X. Zhang, Z. Chen, X. Zhou, W. Guo, Z. Liu, S. Liu, *Chin. J. Catal.* **2011**, *32*, 224-230.
- [97] H. Sun, H. Jiang, S. Li, H. Wang, Y. Pan, Y. Dong, S. Liu, Z. Liu, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 684-694.
- [98] H.-J. Sun, Y.-J. Pan, H.-B. Jiang, S.-H. Li, Y.-X. Zhang, S.-C. Liu, Z.-Y. Liu, *Appl. Catal., A* **2013**, *464-465*, 1-9.
- [99] H.-J. Sun, Y.-Y. Dong, S.-H. Li, H.-B. Jiang, Y. Zhang, Z.-Y. Liu, S.-C. Liu, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *368-369*, 119-124.
- [100] Z. Wang, Q. Zhang, X. Lu, S. Chen, C. Liu, *Chin. J. Catal.* **2015**, *36*, 400-407.
- [101] F. Schwab, Dissertation thesis, TU-Darmstadt **2014**.
- [102] J. Liu, S. Xu, W. Bing, F. Wang, C. Li, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *ChemCatChem* **2015**, *7*, 846-855.
- [103] J. A. Don, J. J. F. Scholten, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **1981**, *72*, 145-156.
- [104] F. Döbert, J. Gaube, *Catal. Lett.* **1995**, *31*, 431-438.
- [105] H. Sun, S. Li, Y. Zhang, H. Jiang, L. Qu, Z. Liu, S. Liu, *Chin. J. Catal.* **2013**, *34*, 1482-1488.

-
- [106] Y. Zhao, J. Zhou, J. Zhang, S. Wang, *Catal. Commun.* **2008**, 9, 459-464.
- [107] Y. Zhao, J. Zhou, J. Zhang, D. Li, S. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, 47, 4641-4647.
- [108] Y. Zhao, J. Zhou, J. Zhang, S. Wang, *Catal. Lett.* **2009**, 131, 597-605.
- [109] Y. Zhao, J. Zhou, J. Zhang, S. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, 309, 35-39.
- [110] W. F. Hölderich, J. Röseler, G. Heitmann, A. T. Liebens, *Catal. Today* **1997**, 37, 353-366.
- [111] H. Zhang, S. M. Mahajani, M. M. Sharma, T. Sridhar, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 315-322.
- [112] R. Platz, W. Fuchs, C. Dudeck, Verfahren zur Herstellung von Cyclohexanol aus Cyclohexen, 1972, DE 2124590.
- [113] T. Nakato, Y. Toyoshi, M. Kimura, T. Okuhara, *Catal. Today* **1999**, 52, 23-28.
- [114] M. Kono, Y. Fukuoka, O. Mune, H. Ishida, *Special articles on zeolite chemistry and technology* **1989**, 1989, 521-527.
- [115] K. Yamashita, H. Obana, T. Kai, Method for hydration of a cycloolefin, 1994, US 005302762.
- [116] F. Yang, G. Chen, H. Li, X. Guo, X. Wang, *Chin. J. Catal.* **2006**, 27, 459-461.
- [117] X. Shan, Z. Cheng, P. Yuan, *Chem. Eng. J.* **2011**, 175, 423-432.
- [118] Y. Tang, B. Li, N. Zhang, S. Wang, Y. Wen, P. Jin, X. Wang, *CrystEngComm* **2012**, 14, 3854-3857.
- [119] P. D.-I. h. K. Hertwig, P. D.-I. L. Martens, *Chemische Verfahrenstechnik*, Oldenbourg Verlag München, **2012**.
- [120] F. Steyer, Z. Qi, K. Sundmacher, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 1511-1520.
- [121] Y. Takamatsu, T. Kaneshima, Process for the preparation of cyclohexanol, 2003, US 6552235.
- [122] X. Shan, Z. Cheng, Y. Li, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 4310-4316.
- [123] H. J. Panneman, A. A. C. M. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1227-1231.
- [124] H. J. Panneman, A. A. C. M. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1425-1433.
- [125] H. J. Panneman, A. A. C. M. Beenackers, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1992**, 31, 1433-1440.
- [126] A. S. Al-Dughaiter, H. de Lasa, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 15303-15316.
- [127] G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, D. H. Olson, W. M. Meier, *Nat.* **1978**, 272, 437-438.
- [128] J. Hagen, *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **2008**.
- [129] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 117-127.
- [130] C. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, in *Atlas of Zeolite Framework Types (Sixth Edition)*, Elsevier Science B.V., Amsterdam, **2007**, pp. 212-213.
- [131] W. Hölderich, E. Gallei, *Chem. Ing. Tech.* **1984**, 56, 908-915.
- [132] A. Chakrabarti, M. M. Sharma, *React. Polym.* **1992**, 18, 107-115.
- [133] T. Qiu, C.-h. Kuang, C.-g. Li, X.-w. Zhang, X.-d. Wang, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, 52, 8139-8148.
- [134] B.-C. Chen, B.-Y. Yu, Y.-L. Lin, H.-P. Huang, I. L. Chien, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2014**, 53, 7079-7086.
- [135] F. Steyer, K. Sundmacher, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 1200.

- [136] H. Freund, R. Kumar, A. Katariya, K. Sundmacher, *Chem. Ing. Tech.* **2010**, 82, 1429-1430.
- [137] R. Kumar, A. Katariya, H. r. Freund, K. Sundmacher, *Org. Process Res. Dev.* **2011**, 15, 527-539.
- [138] G. Emig, E. Klemm, *Technische Chemie, Vol. 5. Auflage*, Springer Berlin Heidelberg New York, Erlangen/Chemnitz, **2005**.
- [139] K. Siebertz, D. v. Bebbber, T. Hochkirchen, *Statistische Versuchsplanung*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Heidelberg, **2010**.
- [140] B. Battsengel, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen **2002**.
- [141] H. G. Vogel, *Lehrbuch Chemische Technologie, Grundlagen Verfahrenstechnischer Anlagen*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2004**.
- [142] F. Schüth, *Chem. Unserer Zeit* **2006**, 40, 92-103.
- [143] S.-C. Hu, Y.-W. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1997**, 36, 5153-5159.
- [144] P. Claus, M. Lucas, F. Schwab, Ein Katalysator zur Hydrierung von aromatischen Verbindungen zu Cycloolefinen, 2012, DE 102010045840A1.
- [145] H. Sun, W. Guo, X. Zhou, Z. Chen, Z. Liu, S. Liu, *Chin. J. Catal.* **2011**, 32, 1-16.
- [146] K. H. V. Prasad, K. B. S. Prasad, M. M. Mallikarjunan, R. Vaidyeswaran, *J. Catal.* **1983**, 84, 65-73.
- [147] C. U. I. Odenbrand, S. T. Lundin, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1980**, 30, 677-687.
- [148] J. Struijk, Dissertation thesis, Delft University **1992**.
- [149] T. Narita, H. Miura, M. Ohira, H. Hondou, K. Sugiyama, T. Matsuda, R. D. Gonzalez, *Appl. Catal.* **1987**, 32, 185-190.
- [150] P. Fleming, R. A. Farrell, J. D. Holmes, M. A. Morris, *J. Am. Ceram. Soc.* **2010**, 93, 1187-1194.
- [151] M. Salavati-Niasari, G. Hosseinzadeh, F. Davar, *J. Alloys Compd.* **2011**, 509, 4098-4103.
- [152] K. Sowri Babu, A. Ramachandra Reddy, C. Sujatha, K. Venugopal Reddy, A. N. Mallika, *J Adv Ceram* **2013**, 2, 260-265.
- [153] S. Maensiri, P. Laokul, V. Promarak, *J. Cryst. Growth* **2006**, 289, 102-106.
- [154] C. Kern, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, 78, 1033-1048.
- [155] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites, Vol. 4th Edition*, Elsevier, Princeton, Bad Dog Ridge, **2001**.
- [156] T. Armaroli, L. J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busca, *Appl. Catal., A* **2006**, 306, 78-84.
- [157] C. Costa, I. P. Dzikh, J. M. Lopes, F. Lemos, F. R. Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 154, 193-201.
- [158] L. Shirazi, E. Jamshidi, M. R. Ghasemi, *Cryst. Res. Technol.* **2008**, 43, 1300-1306.
- [159] F. Jin, Y. Li, *Catal. Today* **2009**, 145, 101-107.

8 Anhang

8.1 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen

BEN	Benzol
BTX	Benzol-Toluol-Xylol
Ca-Zahl	Carberry-Zahl
CHA	Cyclohexan
CHE	Cyclohexen
CHOL	Cyclohexanol
HTP	high temperature peak
g/l/l/s	gas/liquid/liquid/solid
Kat.	Katalysator
KA-Öl	Keton-Anol-Gemisch
LTP	low temperature peak
Min	Minuten
NaOH	Natriumhydroxid
PEG-X	Polyethylenglykol mit einer Molmasse von X g/mol

Methodenabkürzungen

BET	Brunauer-Emmet-Teller
DRIFTS	Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarot
H ₂ -TPR	Wasserstoff-temperaturprogrammierte Reduktion
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry
NH ₃ -TPD	Ammoniak-temperaturprogrammierte Desorption
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA-MS	Thermogravimetrische Analyse gekoppelt mit Massenspektroskopie
UV-Vis	Ultraviolet and visible spectroscopy
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenpulverdiffraktometrie

Physikalische Größen

A_i	Gemessene Fläche der Komponente i	[μV]
c	Konzentration	[mol/L]
d_p	Korndurchmesser des Katalysators	[m]
F_i	Kalibrierfaktor der Komponente i	[mol/ μV]
ρ_K	Dichte des Katalysators	[g/cm ³]
k_{ls}	Stoffübergangskoeffizient (flüssig - fest)	[m/s]
N	Normierungsfaktor	-
p	Druck	[bar]
r_{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	[mol/s]
RZA	Raum-Zeit-Ausbeute	[mol/min·g _{Kat}]
T	Temperatur	[°C]
S	Selektivität	[%]
X	Umsatz	[%]
Y	Ausbeute	[%]
τ	mittlere Verweilzeit	[min]
θ	Oberflächenkonzentration	-
v_r	Strömungsgeschwindigkeit	[1/min]
w	Katalysatormasse	[g]

8.2 Chemikalien

Chemikalien für die Katalysatorpräparation

Tabelle 26: Verwendete Chemikalien zur Präparation der Katalysatoren für die selektive Benzolhydrierung.

Name	Formel	Hersteller
Lanthannitrat	$\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Lanthanchlorid	LaCl_3	Sigma Aldrich
Natriumcarbonat	Na_2CO_3	Sigma Aldrich
Natriumhydroxid	NaOH	Carl Roth
Rutheniumchlorid	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Alfa Aesar
Rutheniumnitrosylnitrat	$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$	Alfa Aesar
Triruthenium dodecarbonyl	$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	Sigma Aldrich
Zinknitrat	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich
Zinkchlorid	ZnCl_2	Sigma Aldrich

Tabelle 27: Verwendete Chemikalien zur Präparation der Katalysatoren für die Hydratisierung von Cyclohexen.

Name	Formel	Hersteller	Weitere Angaben
Aluminiumoxid C	Al_2O_3	k. A.	-
Aluminiumoxid/Siliziumoxid	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	k. A.	Typ Ea 66/11
Aluminium/Titanoxid	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$	Sulzer Metco	-
Ceroxid	Ce_2O_3	k. A.	Typ QA 2/7
H-BEA-25	-	SüdChemie	280 H/07
H-ZSM5-28	-	BASF	YP0850
H-ZSM5-50	-	BASF	YP0853
H-ZSM5-100	-	BASF	ZeocatPZ21
Kupferoxid	CuO	Alfa Aesar	-
Lanthanoxid	La_2O_3	Alfa Aesar	-
Magnesiumoxid	MgO	Carl Roth	Typ TA 135/7-1
Titanoxid	TiO_2	k. A.	-
Vanadiumoxid	V_2O_5	Sigma Aldrich	-
Wolframoxid	WO_3	Fulka	-
Zinkoxid	ZnO	Bayer	-
Zinnoxid	SnO	Alfa Aesar	-
Zirkonoxid	ZrO_2	Carl Roth	-

Chemikalien für die Durchführung der Experimente

Tabelle 28: Verwendete Chemikalien während der Experimente der selektiven Benzolhydrierung.

Name	Formel	Hersteller	Reinheit / %
Benzol	C ₆ H ₆	Sigma Aldrich	99,9
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	Sigma Aldrich	99,9
Cyclohexen	C ₆ H ₁₀	Sigma Aldrich	99,9
Toluol	C ₇ H ₁₄	Sigma Aldrich	99,9

Tabelle 29: Verwendete Chemikalien während der Experimente der selektiven Benzolhydrierung.

Name	Formel	Hersteller	Reinheit / %
Cyclohexen	C ₆ H ₁₀	Sigma Aldrich	99,9
Toluol	C ₇ H ₁₄	Sigma Aldrich	99,9

8.3 Physikalische Daten

Tabelle 30: Physikalische Daten zur Berechnung der Carberry Zahl.

Abkürzung				Einheit	Quelle
d _p	5,23·10 ⁻⁶			m	Korngrößenbestimmung
w	3,0			g	
ρ _{Kat.}	4,22			g/cm ³	He-Dichte
Abkürzung	H ₂	Benzol	Cyclohexen	Einheit	
k _{ls,H2}	3,8·10 ⁻³	1,8·10 ⁻³	1,7·10 ⁻³	m/s	[143]
c _{i,H2O}	3,2·10 ⁻⁵	1,2·10 ⁻⁴	2,0·10 ⁻⁵	mol/cm ³	[143]
D _{eff,i}	2,0·10 ⁻⁸	7,5·10 ⁻⁹	2,0·10 ⁻⁹	m ² /s	[143]

8.4 Fließbilder

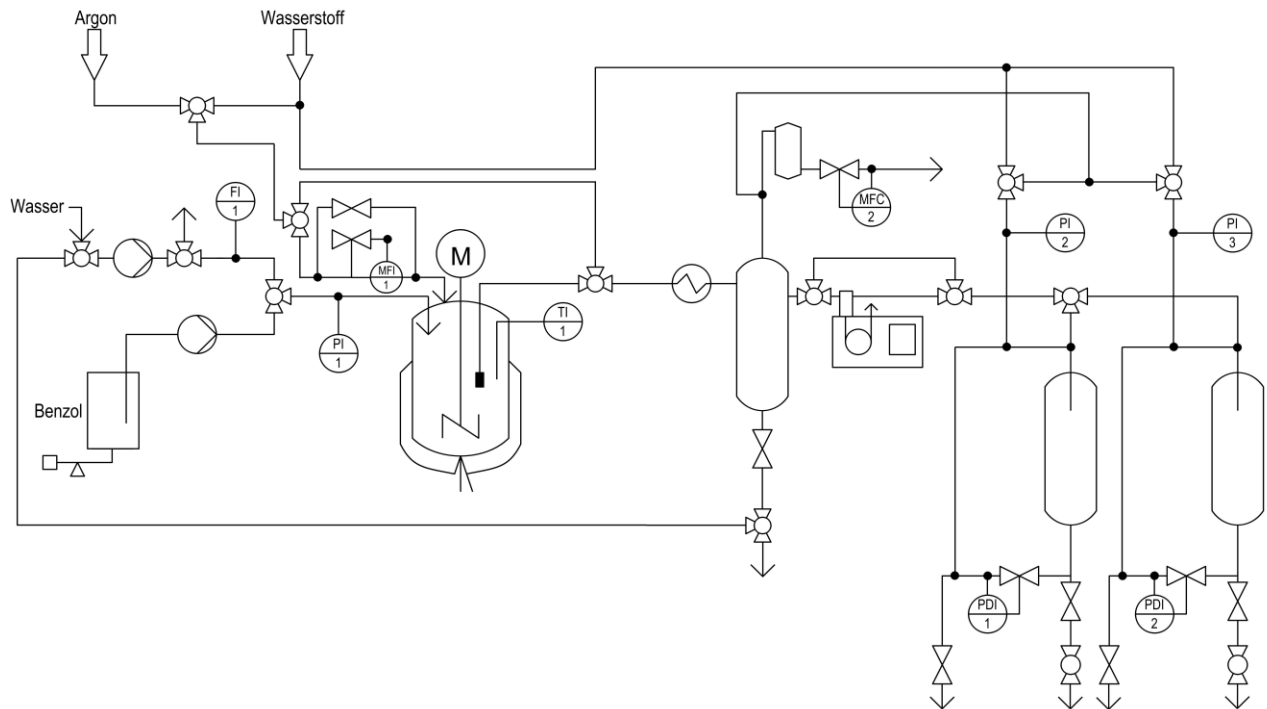


Abbildung 95: Verfahrensfließbild der kontinuierlichen Laborapparatur.

8.5 Zusätzliche Charakterisierungen

In-situ XRD-Messungen

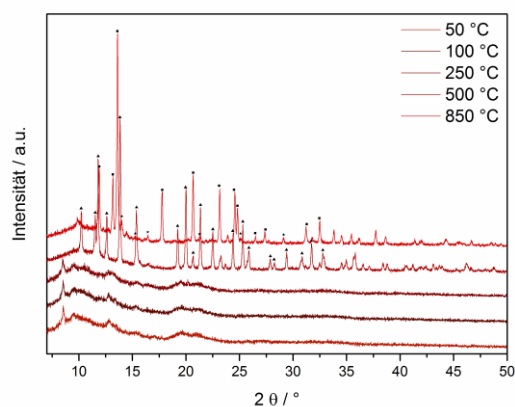


Abbildung 96: In-situ XRD-Messungen des unkalzinierten Trägermaterials bei verschiedenen Temperaturen. Diffraktometer: StadiP (Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt), $\text{MoK}\alpha_1$ -Strahlung (0,70930 Å), Ge[111]-Monochromator. Dreieck: $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, Quadrat: La_2O_3 , Stern: ZnO .

Untersuchung der Tröpfchengröße

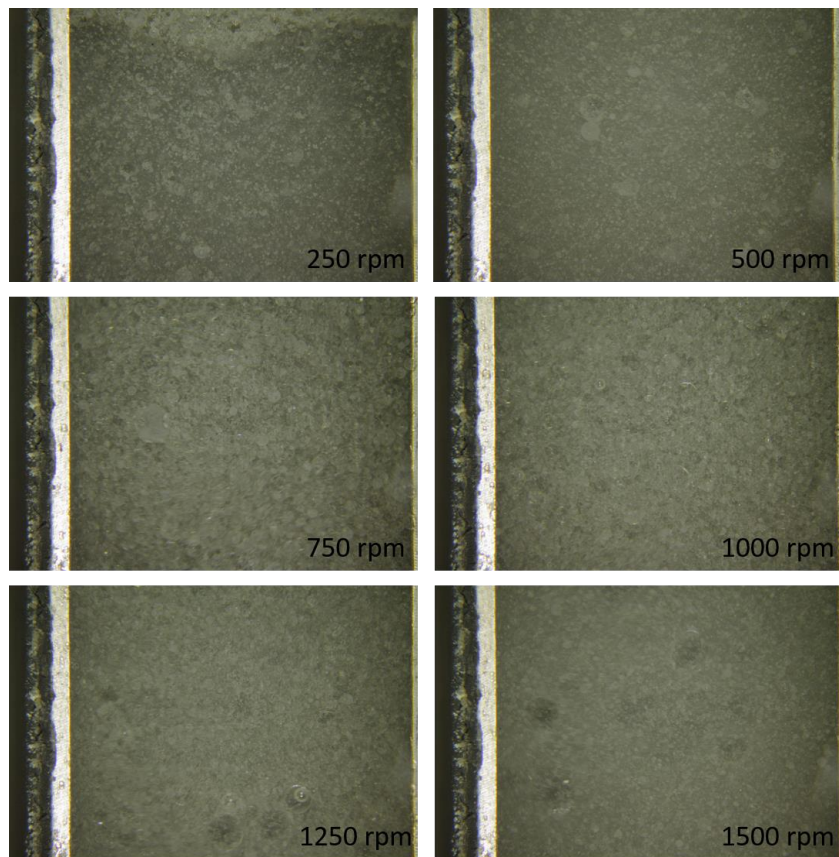


Abbildung 97: Untersuchung der Tröpfchengröße unter Reaktionsbedingungen bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten. Bedingungen: 0,5 g $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $150\text{ }^\circ\text{C}$, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.

Korngrößenbestimmung

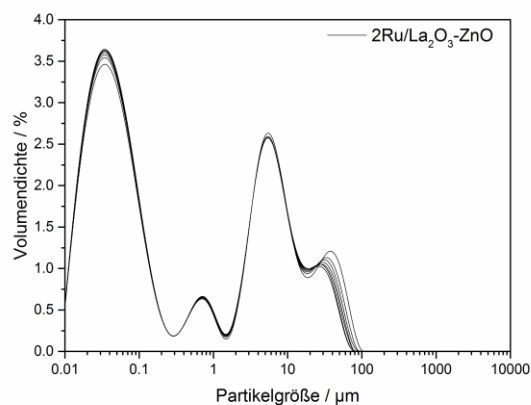


Abbildung 98: Bestimmung der Korngröße mittels Mastersizer 3000 & Hydro MV & Aero S (*Malvern Instruments Ltd.*) zur Berechnung der Carberry-Zahl.

XPS-Messungen

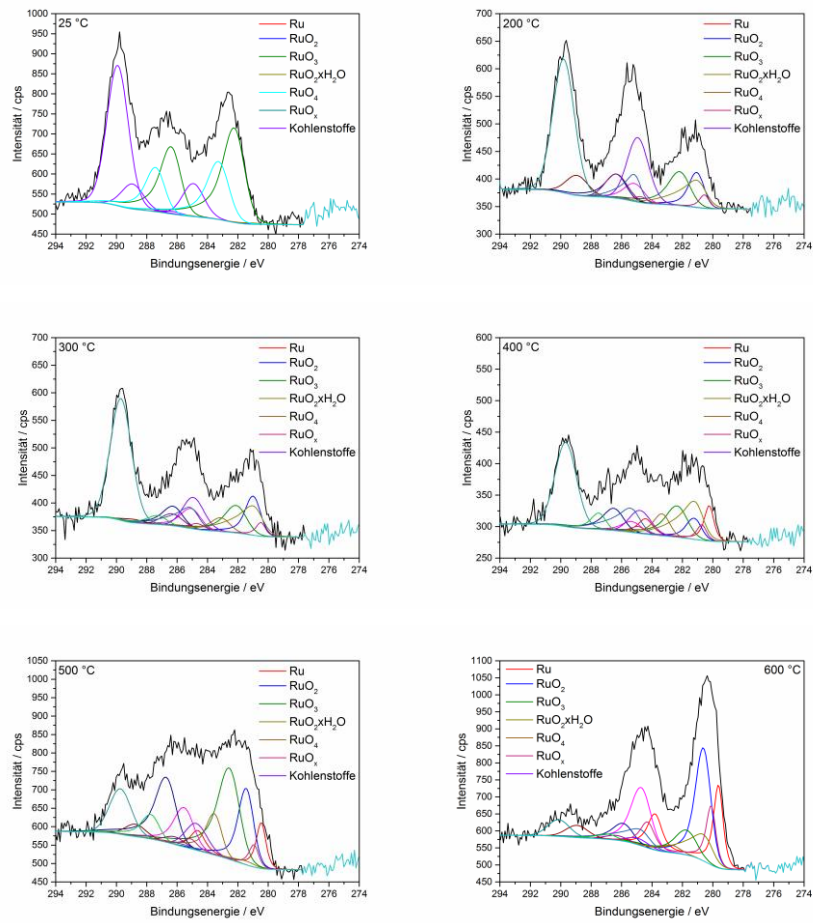


Abbildung 99: Ru3d Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La₂O₃-ZnO unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.

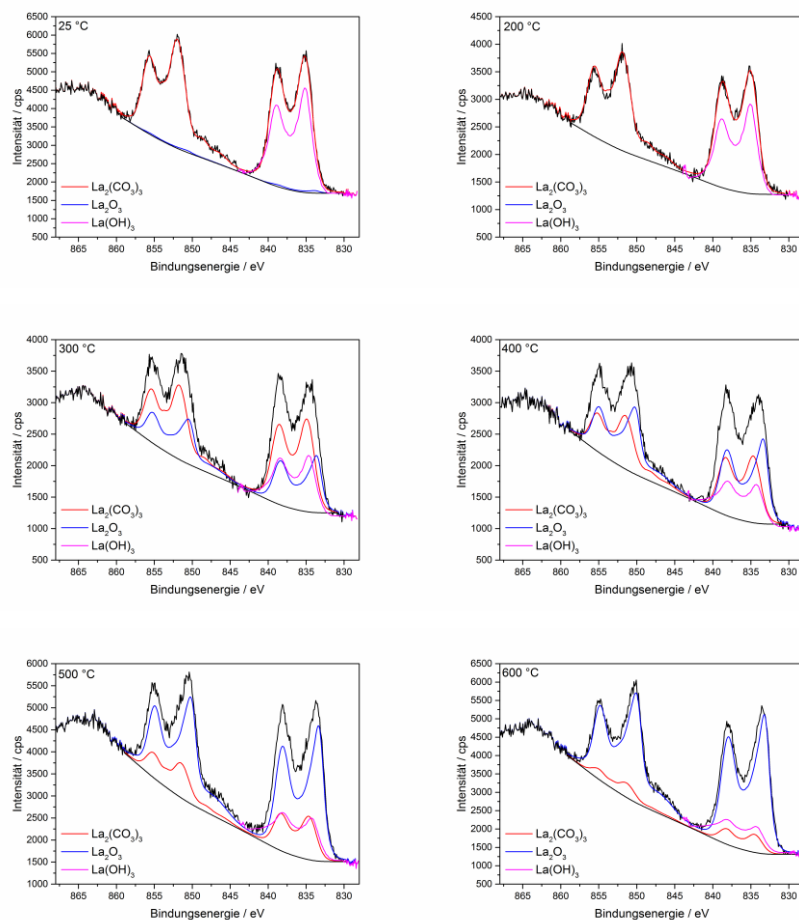


Abbildung 100: La3d Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La₂O₃-ZnO unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.

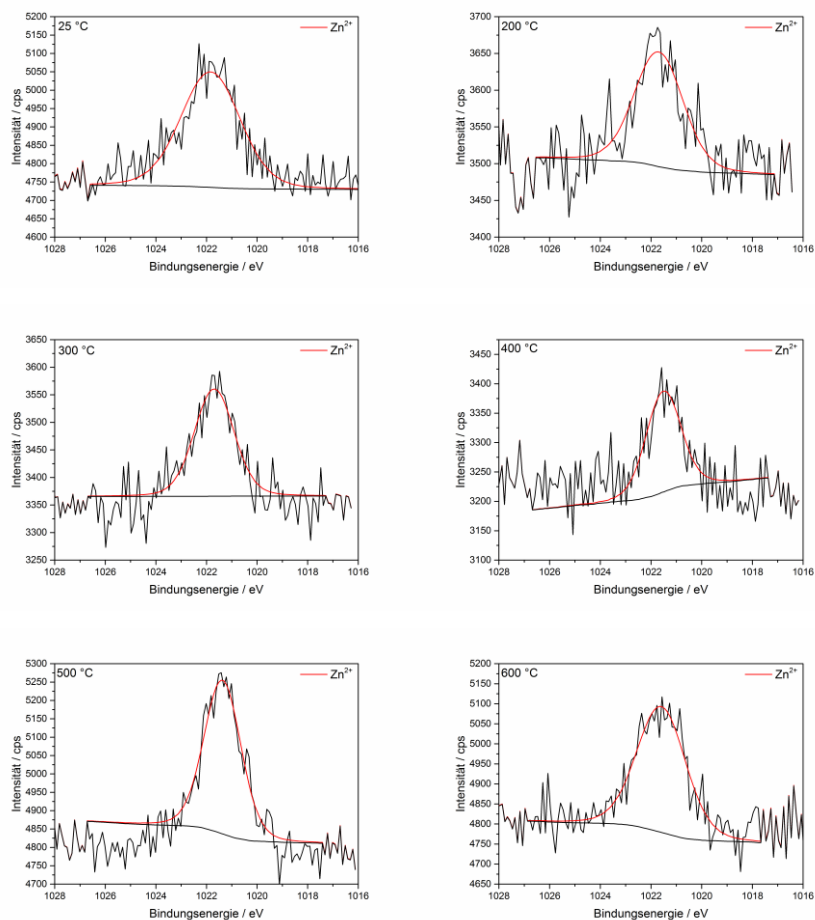


Abbildung 101: Zn 2p_{3/2} Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La₂O₃-ZnO unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.

TEM-Aufnahmen

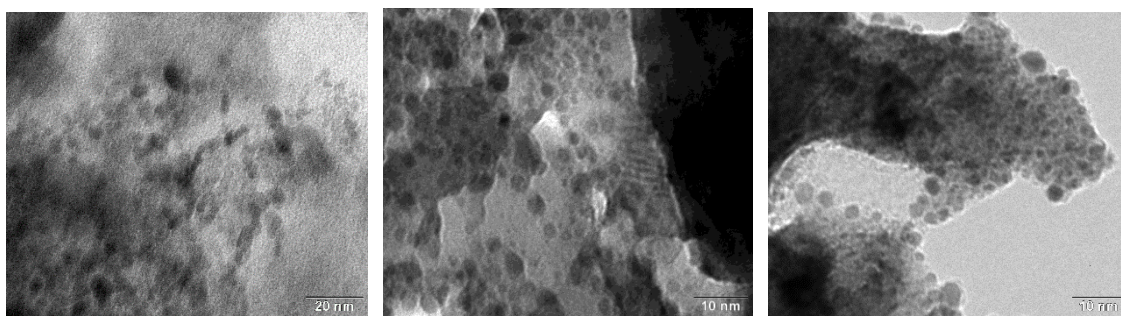


Abbildung 102: TEM-Aufnahmen der Katalysatoren unter Verwendung verschiedener Rutheniumprecursor.

TPO- und TPR-Messungen

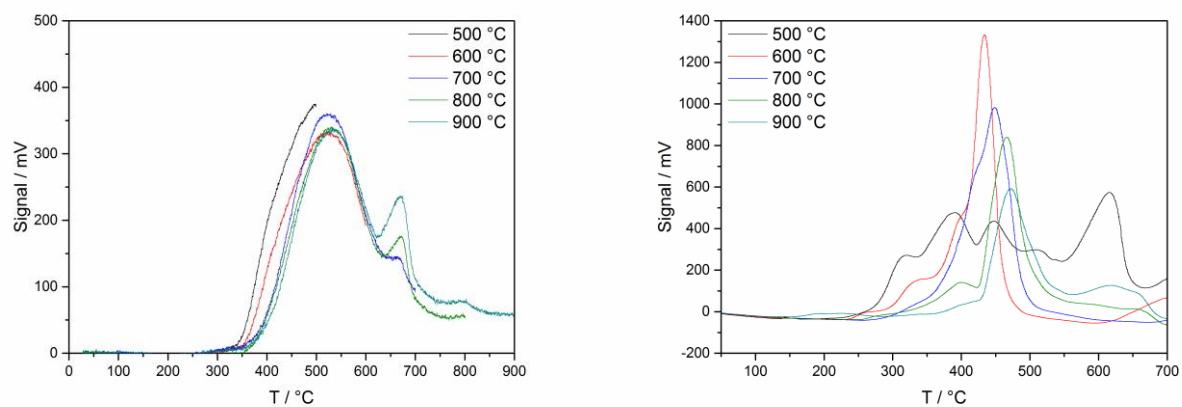


Abbildung 103: Temperaturprogrammierte Oxidation und anschließende Reduktion (TPR) von 2Ru/La₂O₃-ZnO, hergestellt über die Standardmethode.

8.6 Zusätzliche Graphen

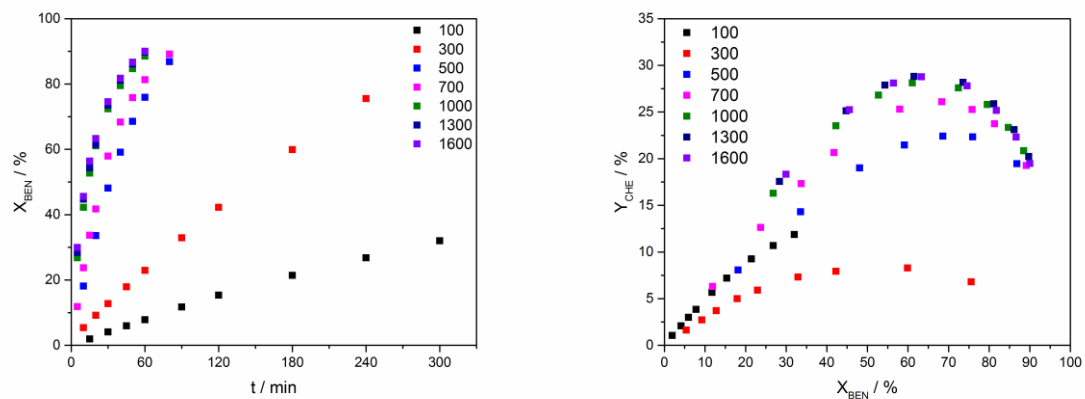


Abbildung 104: Umsatz-Zeit (links) und Ausbeute-Umsatz-Diagramm (rechts) zum Ausschluss der Filmdiffusion. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO, 150 °C, 50 bar H₂, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.

8.7 Experimentelle Daten

8.7.1 Versuche der diskontinuierlichen Benzolhydrierung

Einfluss der Kalzinierungstemperatur

Tabelle 31: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (keine). Versuch HSBH68: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 1,5 g, m_{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p_{H₂} = 20 bar, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	1	86	1
30	3	85	3
60	7	81	6
90	11	77	9
180	23	64	15
270	34	53	18
340	43	45	20

Tabelle 32: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (500 °C). Versuch HSBH66: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 1,5 g, m_{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p_{H₂} = 20 bar, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	1	87	1
30	4	85	3
60	7	81	6
90	14	74	10
180	19	69	13
270	27	61	17
360	33	55	19
410	37	53	19

Tabelle 33: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (600 °C). Versuch HSBH62: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 1,5 g, m_{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p_{H2} = 20 bar, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	6	80	5
20	10	78	8
30	13	75	9
60	20	68	14
120	30	58	18
180	38	51	19
270	48	42	20
360	56	36	20

Tabelle 34: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (700 °C). Versuch HSBH61: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 1,5 g, m_{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p_{H2} = 20 bar, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	4	79	3
20	7	76	5
30	10	73	8
60	20	65	13
120	36	51	18
180	49	40	20
270	65	28	18
360	78	20	15

Tabelle 35: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (800 °C). Versuch HSBH64: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 1,5 g, m_{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p_{H2} = 20 bar, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	5	84	4
20	9	79	7
30	13	75	9
60	24	65	16
120	43	48	21
180	57	36	21
270	74	24	18
360	86	15	13

Tabelle 36: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (900 °C). Versuch HSBH65: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 1,5 g, m_{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p_{H₂} = 20 bar, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	4	85	3
20	6	82	5
30	9	80	7
60	17	73	13
120	31	60	19
180	41	51	21
270	56	40	22
360	66	32	21

Parameteroptimierung mittels statistischer Versuchsplanung

Tabelle 37: Versuchsdetails der Parameteroptimierung unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung. xRu/La₂O₃-ZnO(5/1), V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

Versuch	m _{NaDCA} mg	P _{H2} bar	Ru Ma.-%	m _{Kat.} g	T °C	X %	S %	Y %
1	10	10	3	1,5	130	46,7	42,2	19,7
2	0	20	2	0,5	160	32,7	47,6	15,6
3	0	20	5	3	160	47,7	38,6	18,4
4	4	30	4	0,5	100	21,0	42,4	8,9
5	0	50	2	3	150	60,4	49,8	30,1
6	0	50	5	1,5	160	61,5	44,3	27,2
7	4,4	30,7	3,14	1,774	133	57,0	44,3	24,7
8	8	30	1	3	120	49,9	42,5	21,2
9	4,4	30,7	3,14	1,774	133	57,1	43,6	24,9
10	8	10	5	2,5	110	46,8	41,8	19,6
11	4	50	1	0,5	150	58,4	43,7	25,5
12	8	50	5	3	160	61,7	45,9	28,3
13	2	30	2	2	100	48,6	42,9	20,8
14	0	40	1	1	120	57,0	45,3	25,8
15	0	10	5	1	120	53,5	33,0	17,7
16	8	20	5	0,5	160	41,5	39,9	16,6
17	0	10	5	1	120	53,5	33,6	18,0
18	0	50	5	3	100	51,1	42,5	21,7
19	4,4	30,7	3,14	1,774	133	57,3	42,3	24,2
20	04	20	1	2	160	42,9	42,0	18,0
21	10	10	3	3	150	0,0	0,0	0,0
22	2	50	4	1,5	110	45,9	41,9	19,3
23	8	30	1	3	120	48,5	43,1	20,9
24	8	50	2	2	110	22,2	39,3	8,7
25	4,4	30,7	3,14	1,774	133	57,7	43,0	24,8
26	4	10	3	1,5	110	49,9	41,5	20,7
27	0	10	2	3	100	64,5	29,7	19,1
28	8	50	5	0,5	130	66,3	32,3	21,4
29	10	40	2	1	160	57,9	46,9	27,1

Versuch	m _{NaDCA}	P _{H2}	Ru	m _{Kat.}	T	X	S	Y
	mg	bar	Ma.-%	g	°C	%	%	%
30	4	20	1	2	160	42,8	42,8	18,3
31	8	50	2	2	110	22,5	39,6	8,9
32	8	10	1	0,5	120	0,0	0,0	0,0
33	10	30	5	1,5	120	47,9	42,2	20,2
34	4	30	4	0,5	100	21,3	44,4	9,5
35	0	50	3	0,5	140	59,2	42,6	25,2
36	4	20	2	1,5	150	53,5	41,2	22,1

Einfluss des Gesamtdrucks

Tabelle 38: Einfluss des Drucks (20 bar). Versuch HSBH153: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	10	53	5
20	18	45	8
30	26	41	11
45	37	36	13
60	46	31	14
90	62	24	15
150	85	14	12

Tabelle 39: Einfluss des Drucks (30 bar). Versuch HSBH154: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	30	46	14
20	50	40	20
30	65	33	21
40	76	27	21
50	85	22	18
60	90	18	16

Tabelle 40: Einfluss des Drucks (40 bar). Versuch HSBH155: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	41	53	22
20	62	41	25
30	77	31	24
40	86	24	21
50	92	19	17
60	95	14	14

Tabelle 41: Einfluss des Drucks (50 bar). Versuch HSBH149: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	61	44	27
20	82	32	26
30	90	23	21
40	95	17	16
50	97	13	12
60	98	10	10

Tabelle 42: Einfluss des Drucks (60 bar). Versuch HSBH150: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	32	64	20
20	50	52	26
30	63	43	27
40	73	36	26
50	80	30	24
60	85	26	22

Tabelle 43: Einfluss des Drucks (70 bar). Versuch HSBH151: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	25	67	17
20	38	59	22
30	48	53	25
40	57	47	26
50	64	42	26
60	69	37	26

Tabelle 44: Einfluss des Drucks (80 bar). Versuch HSBH152: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	42	59	25
20	58	48	28
30	69	40	27
40	76	34	26
50	82	29	23
60	86	24	21
70	89	21	19
80	91	18	17
90	93	15	15

Einfluss des Partialdrucks

Tabelle 45: Einfluss des Partialdrucks ($p_{H_2}/p_{Ar}=0,9$). Versuch HSBH178: $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$, $m_{Kat.} = 3\text{ g}$, $T = 150\text{ °C}$, $p_{ges.} = 50\text{ bar}$
 $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	27	57	16
10	46	52	24
20	69	41	28
30	80	33	26
40	86	27	23
50	90	23	20
60	93	19	18

Tabelle 46: Einfluss des Partialdrucks ($p_{H_2}/p_{Ar}=0,7$). Versuch HSBH177: $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$, $m_{Kat.} = 3\text{ g}$, $T = 150\text{ °C}$, $p_{ges.} = 50\text{ bar}$
 $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	22	55	12
10	41	50	20
20	66	40	26
30	78	32	25
40	86	26	22
50	90	21	19
60	93	17	16

Tabelle 47: Einfluss des Partialdrucks ($p_{H_2}/p_{Ar}=0,5$). Versuch HSBH180: $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$, $m_{Kat.} = 3\text{ g}$, $T = 150\text{ °C}$, $p_{ges.} = 50\text{ bar}$
 $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	13	59	8
10	25	54	14
20	45	48	21
30	58	41	24
40	68	35	24
50	76	31	23
60	82	26	22

Tabelle 48: Einfluss des Partialdrucks ($p_{H_2}/p_{Ar}=0,9$). Versuch HSBH179: $2Ru/La_2O_3-ZnO(5/1)$, $m_{Kat.} = 3\text{ g}$, $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$, $p_{ges.} = 50\text{ bar}$
 $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
10	8,14	57,48	4,68
20	14,60	50,69	7,40
30	20,41	47,70	9,74
45	28,11	42,62	11,98
60	35,08	39,09	13,71
90	48,40	33,14	16,04
120	60,49	27,90	16,88
150	70,93	23,11	16,39
180	79,82	18,75	14,97

Untersuchung auf Stofftransportlimitierung

Tabelle 49: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH143: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 100 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
15	2	54	1
30	4	51	2
45	6	51	3
60	8	49	4
90	12	48	6
120	15	47	7
180	21	43	9
240	26	40	11
300	32	37	12

Tabelle 50: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH144: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 300 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	5	30	2
20	9	30	3
30	12	29	4
45	18	28	5
60	22	26	6
90	32	22	7
120	42	19	9
180	60	14	8
240	76	9	7

Tabelle 51: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH145: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 500 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	18	45	8
20	34	43	14
30	48	40	19
40	59	63	22
50	69	32	22
60	76	29	22
80	87	22	20

Tabelle 52: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH147: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 700 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	12	53	6
10	24	53	12
15	34	51	17
20	42	50	21
30	58	44	25
40	68	38	26
50	76	33	25
60	81	29	24
80	89	22	19

Tabelle 53: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH146: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	27	61	16
10	42	56	24
15	53	51	27
20	61	46	28
30	72	38	28
40	80	32	26
50	85	28	23
60	89	24	21

Tabelle 54: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH148: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1300 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	28	62	18
10	45	56	25
15	54	51	28
20	62	47	29
30	74	38	28
40	81	32	26
50	86	27	23
60	90	23	20

Tabelle 55: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH158: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1600 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	30	61	18
10	46	55	25
15	56	50	28
20	63	46	29
30	75	37	28
40	82	31	25
50	87	26	22
60	90	22	20

Erhöhung der Katalysatormasse

Tabelle 56: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH138: 1Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	26	74	20
20	40	66	26
30	48	60	29
40	54	55	30
50	59	51	30
60	63	48	30
80	70	42	29

Tabelle 57: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH127: 1Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 6 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	40	66	27
20	56	56	32
30	65	50	33
40	71	45	32
50	75	42	31
60	79	38	30

Tabelle 58: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH136: 1Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 9 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	19	76	14
10	32	71	23
20	50	61	30
30	59	55	32
40	66	50	33
50	71	46	32
60	75	42	31

Tabelle 59: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH146: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	27	61	16
10	42	56	24
15	53	51	27
20	61	46	28
30	72	38	28
40	80	32	26
50	85	28	23
60	89	24	21

Tabelle 60: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH163: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 6 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	28	51	14
10	55	45	25
15	69	40	27
20	78	35	27
25	84	31	26
30	88	27	24

Tabelle 61: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH163: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 6 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	29	48	14
10	57	42	24
15	73	37	27
20	82	32	26
25	87	27	24
30	91	24	22

Einfluss von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ als Dispersionsmittel

Tabelle 62: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH138: $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	26	74	20
20	40	66	26
30	48	60	29
40	54	55	30
50	59	51	30
60	63	48	30
80	70	42	29

Tabelle 63: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH130: $1\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $3 \text{ g La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	22	78	17
20	32	72	23
30	37	69	26
40	42	65	27
60	48	60	29
80	54	56	30
120	62	49	30
150	66	45	30

Flüssigphasenverhältnis Benzol zu Wasser

Tabelle 64: Einfluss des Flüssigphasenverhältnisses von Benzol zu Wasser. Versuch HSBH193: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 1/2, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	27	57	15
10	48	50	24
20	75	36	27
30	88	26	23
40	94	19	18
50	97	14	13

Tabelle 65: Einfluss des Flüssigphasenverhältnisses von Benzol zu Wasser. Versuch HSBH194: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 1/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	12	65	8
10	24	62	15
20	43	55	24
30	56	49	27
40	65	43	28
50	72	38	28
60	78	34	26
75	85	28	24
90	89	23	21

Tabelle 66: Einfluss des Flüssigphasenverhältnisses von Benzol zu Wasser. Versuch HSBH195: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	20	60	12
20	32	58	18
30	39	55	22
45	49	51	25
60	56	48	27
80	62	42	27
100	68	39	27
120	74	36	26

Einfluss des Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ im Trägermaterial

Tabelle 67: Einfluss des Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ im Trägermaterial. Versuch HSBH162: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(1/0)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
5	30	37	11
10	61	28	17
15	83	21	17
20	96	14	13
25	99	7	7

Tabelle 68: Einfluss des Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ im Trägermaterial. Versuch HSBH129: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	35	65	23
20	47	56	26
30	56	51	28
40	62	47	29
50	67	43	29
60	70	40	28

Tabelle 69: Einfluss des Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ im Trägermaterial. Versuch HSBH131: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(1/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	30	69	21
20	40	64	26
30	46	60	28
40	51	56	28
50	54	53	29
60	58	50	29
70	61	48	29
80	64	46	29

Tabelle 70: Einfluss des Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ im Trägermaterial. Versuch HSBH133: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(1/5)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
10	30	66	20
20	37	63	23
30	41	61	25
40	44	58	25
60	48	55	26
80	52	51	27
100	56	49	27
120	59	46	27
140	61	44	27

Tabelle 71: Einfluss des Verhältnis $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZnO}$ im Trägermaterial. Versuch HSBH161: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(0/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
20	2	71	2
40	4	71	3
60	6	70	4
90	8	67	5
120	10	65	7
180	15	59	9
270	22	51	11

Untersuchung der Fällungsmethode von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$

Tabelle 72: Untersuchung der Fällungsmethode von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (Fällung über das Carbonat). Versuch HSBH106: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	42	61	25
20	55	53	29
30	62	48	30
40	67	43	29
50	72	40	28
60	75	36	27

Tabelle 73: Untersuchung der Fällungsmethode von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (Fällung aus den Chloriden). Versuch HSBH128: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	47	53	25
20	61	46	29
30	65	44	29
40	73	38	28
50	77	35	27
60	80	32	26

Tabelle 74: Untersuchung der Fällungsmethode von $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ (Fällung durch NaOH). Versuch HSBH135: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	65	40	26
20	90	24	22
30	97	14	14
40	99	9	9

Untersuchung der Reduktionstemperatur

Tabelle 75: Untersuchung der Reduktionstemperatur (200 °C). Versuch HSBH187: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	12,65	51,91	6,57
20	20,10	48,96	9,84
30	25,02	46,45	11,62
45	31,32	42,36	13,27
60	37,61	38,93	14,64
90	47,88	33,49	16,04
120	56,11	29,54	16,57
150	63,46	26,00	16,50
210	76,37	19,66	15,02

Tabelle 76: Untersuchung der Reduktionstemperatur (300 °C). Versuch HSBH188: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	38,60	48,11	18,57
20	62,67	34,90	21,87
30	75,58	26,60	20,10
40	84,14	20,68	17,40
50	89,64	16,09	14,42
60	92,91	12,74	11,84

Tabelle 77: Untersuchung der Reduktionstemperatur (400 °C). Versuch HSBH190: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	24,41	56,57	13,81
10	46,32	47,55	22,03
20	78,98	32,16	25,40
30	91,49	21,21	19,40

Tabelle 78: Untersuchung der Reduktionstemperatur (500 °C). Versuch HSBH189: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	28,34	60,54	17016
20	51,22	48,54	24,86
30	63,58	41,27	26,24
40	73,07	35,00	25,57
50	80,18	29,78	23,88
60	85,53	25,32	21,65

Reduktion mittels NaBH_4

Tabelle 79: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH_4 ($n_{\text{Ru}}/n_{\text{B}} = 1/5$). Versuch HSBH140: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	10,51	54,74	5,75
20	22,59	47,34	10,69
30	31,42	42,31	13,29
40	37,71	38,81	14,64
50	43,78	35,80	15,67
60	48,86	33,33	16,28
70	53,27	31,29	16,66
100	67,11	25,43	17,07

Tabelle 80: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH_4 ($n_{\text{Ru}}/n_{\text{B}} = 1/10$). Versuch HSBH141: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	9,66	49,94	4,82
20	21,38	43,91	9,39
30	30,69	38,93	11,95
40	38,44	35,14	13,51
50	45,23	31,94	14,45
60	51,30	29,39	15,07
70	56,69	27,26	15,45
100	72,42	21,22	15,37

Tabelle 81: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH₄ ($n_{Ru}/n_B = 1/20$). Versuch HSBH142: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), $m_{Kat.} = 3$ g, $T = 150$ °C, $p = 50$ bar H₂, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	16,16	44,78	7,24
20	28,79	40,52	11,67
30	38,23	36,48	13,94
40	45,91	33,22	15,25
50	52,65	30,46	16,04
60	58,65	28,04	16,44
70	64,02	25,87	16,56
1000	78,43	19,66	15,42

Tabelle 82: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH₄ (Reduktion mittels H₂ unter Standardbedingungen). Versuch HSBH129: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), $m_{Kat.} = 3$ g, $T = 150$ °C, $p = 50$ bar H₂, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	34,94	65,30	22,82
20	47,26	55,82	26,38
30	55,62	50,80	28,26
40	61,77	46,68	28,83
50	66,55	43,19	28,74
60	70,41	40,08	28,22

Einfluss des Rutheniumprecursors

Tabelle 83: Untersuchung des Einflusses des Rutheniumprecursors (RuCl_3). Versuch HSBH106: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	42	61	25
20	55	53	29
30	62	48	30
40	67	43	29
50	72	38	28
60	75	36	27

Tabelle 84: Untersuchung des Einflusses des Rutheniumprecursors ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$). Versuch HSBH109: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	47	58	27
20	58	50	29
30	65	45	29
40	70	41	28
50	74	37	27
60	77	34	26

Tabelle 85: Untersuchung des Einflusses des Rutheniumprecursors ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$). Versuch HSBH116: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.

t / min	$X_{\text{BEN}} / \%$	$S_{\text{CHE}} / \%$	$Y_{\text{CHE}} / \%$
10	26	75	20
20	40	66	26
30	48	59	29
40	54	55	30
50	58	50	30
60	62	47	29

Einfluss der Beladungsmethode

Tabelle 86: Untersuchung des Einflusses der Beladungsmethode (Imprägnierung). Versuch HSBH184: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	24	53	13
10	44	46	20
20	73	35	25
30	87	24	21
40	95	16	15
50	98	10	10
60	99	6	6

Tabelle 87: Untersuchung des Einflusses der Beladungsmethode (Incipient wetness). Versuch HSBH106: 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	24	61	26
20	55	53	29
30	62	48	30
40	67	43	29
50	72	40	29
60	75	36	27

Recyclingversuche unter Verwendung von 2Ru/La₂O₃-ZnO im diskontinuierlichen Betrieb

Tabelle 88: Recyclingversuche unter Verwendung von 2 Ru/La₂O₃-ZnO ohne Verwendung zusätzlicher Additive. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La₂O₃-ZnO, 150 °C, 50 bar H₂, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.

Zyklus	t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE,max} / %
1	19	70	39	27
2	23	61	40	24
3	22	68	39	26
4	24	66	39	26
5	32	66	38	25

Kombinierte Fällung – Träger und Aktivkomponente

Tabelle 89: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH168: Standardmethode, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	34	57	20
20	58	48	28
30	71	40	28
40	78	34	27
50	88	24	21

Tabelle 90: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH186: Kalzinierungstemperatur 500 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
15	30	70	21
30	49	58	29
40	58	53	30
50	64	48	31
60	70	44	30
70	74	40	30
90	82	33	27

Tabelle 91: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH191: Kalzinierungstemperatur 600 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
15	22	77	17
30	38	66	25
45	49	58	28
60	56	53	30
80	64	47	30
100	71	42	30
120	76	37	28

Tabelle 92: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH192: Kalzinierungstemperatur 700 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
15	23	78	18
30	34	70	24
45	41	65	26
75	52	56	29
105	60	49	30
150	70	41	29
195	77	34	26

Tabelle 93: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH203: Kalzinierungstemperatur 800 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	29	71	21
20	44	60	27
30	54	53	28
45	64	45	29
60	70	40	28
90	79	32	25
120	85	26	22
165	91	19	17

Tabelle 94: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH185: Kalzinierungstemperatur 900 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
15	6	83	5
30	11	80	9
60	19	76	14
90	24	74	18
120	30	70	21
165	37	64	24
210	44	59	26
270	51	53	27
360	60	47	28
420	65	42	28

Einfluss Base

Tabelle 95: Untersuchung von NaOH (0 mol/L) Versuch HSBH205: Kalzinierungstemperatur 900 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
5	20	59	12
10	41	52	22
15	57	45	26
20	68	40	27
25	77	35	27
30	83	30	25

Tabelle 96: Untersuchung von NaOH (0,1 mol/L) Versuch HSBH172: Kalzinierungstemperatur 900 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	45	61	27
20	63	51	32
30	73	43	32
40	80	38	30
50	84	33	28
60	88	29	26

Tabelle 97: Untersuchung von NaOH (0,25 mol/L) Versuch HSBH204: Kalzinierungstemperatur 900 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H2O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	21	82	17
20	34	74	25
30	44	69	30
45	55	61	34
60	63	56	35
90	75	46	35
120	83	38	32
150	88	32	29

Tabelle 98: Untersuchung von NaOH (0,5 mol/L) Versuch HSBH209: Kalzinierungstemperatur 900 °C, 2Ru/La₂O₃-ZnO(5/1), m_{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H₂, V_{H₂O}/V_{BEN} = 2/1, 1000 rpm.

t / min	X _{BEN} / %	S _{CHE} / %	Y _{CHE} / %
10	11	87	10
20	19	82	16
30	26	79	20
45	34	74	25
60	41	69	28
90	52	62	32
120	61	56	34
150	68	50	34
180	74	45	33
240	82	68	31

8.7.2 Versuche der kontinuierlichen Benzolhydrierung

Transfer der statistischen Versuchsplanung auf die kontinuierliche Reaktionsführung

Tabelle 99: Versuchsnummer BHK44, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%Ru	2		
NaDCA / mg	10		
m_{Katalysator} / g	1,5		
Druck / bar	20		
Temperatur / °C	150		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,4	15	59	9
0,2	40	42	17
0,1	66	24	16
0,05	89	9	8

Tabelle 100: Versuchsnummer BHK45, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%Ru	2		
NaDCA / mg	8		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	20		
Temperatur / °C	150		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,4	22	58	
0,2	51	38	
0,1	73	21	

Variation verschiedener Prozessparameter

Tabelle 101: Einfluss der Masse an Katalysator. Versuchsnummer BHK52, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	5		
NaDCA / mg	5		
m_{Katalysator} / g	2		
Druck / bar	20		
Temperatur / °C	135		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,5	21	51	10
0,3	41	52	17
0,2	53	30	16
0,15	67	24	16

Tabelle 102: Einfluss der Masse an Katalysator. Versuchsnummer BHK53, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	5		
NaDCA / mg	5		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	20		
Temperatur / °C	135		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,5	28	48	13
0,4	38	43	16
0,3	82	36	19
0,2	65	26	17

Tabelle 103: Einfluss des Wasserstoffdrucks. Versuchsnummer BHK53, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	5		
NaDCA / mg	5		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	20		
Temperatur / °C	135		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,5	28	48	13
0,4	38	43	16
0,3	82	36	19
0,2	65	26	17

Tabelle 104: Einfluss des Wasserstoffdrucks. Versuchsnummer BHK54, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	5		
NaDCA / mg	5		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
Temperatur / °C	135		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,5	27	47	13
0,4	36	44	16
0,3	50	40	20
0,2	65	28	18

Tabelle 105: Einfluss der Temperatur. Versuchsnummer BHK62, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	2		
NaDCA / mg	-		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
V_{BEN} / mL/min	0,325		

T / °C	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
120	25	44	11
130	29	41	12
140	31	39	12
150	31	37	12

Tabelle 106: Einfluss der Temperatur. Versuchsnummer BHK63, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	2		
NaOH / g	1,55		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
V_{BEN} / mL/min	0,3		

T / °C	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
120	20	74	14
130	25	71	18
140	28	66	18
150	30	60	18

Tabelle 107: Einfluss der Temperatur. Versuchsnummer BHK65, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	2		
NaDCA / mg	2		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
V_{BEN} / mL/min	0,3		

T / °C	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
120	22	56	13
130	32	46	15
140	37	40	15
150	38	36	14

Tabelle 108: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 1). Versuchsnummer BHK56, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%_{Ru}	2		
NaDCA / mg	-		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
Temperatur / °C	140		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,4	42	29	12
0,3	69	22	15
0,2	74	16	12

Tabelle 109: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 2). Versuchsnummer BHK55, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%Ru	2		
NaDCA / mg	-		
m_{Katalysator} / g	5		
Druck / bar	30		
Temperatur / °C	150		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,4	19	66	13
0,2	69	25	17
0,15	78	19	14

Tabelle 110: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 3). Versuchsnummer BHK58, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%Ru	2		
NaDCA / mg	2		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
Temperatur / °C	140		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,4	38	31	12
0,3	57	28	16
0,2	71	23	16

Tabelle 111: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 4). Versuchsnummer BHK60, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%Ru	2		
NaOH / g	1,55		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
Temperatur / °C	140		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,3	16	69	11
0,2	18	68	12
0,075	33	50	17
0,03	42	47	20
0,01	61	30	18

Tabelle 112: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 5). Versuchsnummer BHK69, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%Ru	2		
NaOH / g	1,55		
NaDCA / mg	2		
m_{Katalysator} / g	3		
Druck / bar	30		
Temperatur / °C	140		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,125	34	60	20
0,1	39	49	19
0,05	48	42	20

Tabelle 113: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 6). Versuchsnummer BHK70, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10 \text{ mL/min}$.

Träger	La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)		
Ma.-%Ru	2		
NaOH / g	1,55		
m_{Katalysator} / g	4		
Druck / bar	30		
Temperatur / °C	140		

V_{BEN} / mL/min	X_{BEN} / %	S_{CHE} / %	Y_{CHE} / %
0,2	30	61	19
0,14	35	54	19
0,08	46	43	20
0,06	53	36	19

8.7.3 Versuche zur Hydratisierung von Cyclohexen

Optimierung der Reaktionsbedingungen

Tabelle 114: Optimierung der Reaktionsbedingungen unter Verwendung von H-ZSM5-28 nach 360 Minuten.
Reaktionsbedingungen: 5 g Katalysator, 50 mL Cyclohexen, 100 mL Wasser, 1000 rpm, 360 Minuten.

p / bar	T / °C	Y _{CHOL} / %
10	120	7,65
20	120	11,38
30	120	11,94
30	110	7,39
30	130	10,73
30	140	9,84
40	120	10,92
40	100	6,95
40	110	10,11
40	130	11,53
40	140	10,1

Tabelle 115: Optimierung der Reaktionsbedingungen unter Verwendung von H-ZSM5-28 nach 360 Minuten.
Reaktionsbedingungen: 5 g Katalysator, 1000 rpm, 360 Minuten.

p / bar	T / °C	Y / %
10	120	9
20	120	12,25
30	120	13,15
30	110	8,85
30	130	11,36
30	140	9,92
40	120	13,50

Bildung von Cyclohexanol aus dem Reaktionsgemisch der selektiven Hydrierung

Tabelle 116: Bildung von Cyclohexanol aus einem exemplarischen Reaktionsgemisch. Reaktionsbedingungen: H-ZSM5-28, 50 mL aus Reaktionsgemisch (0,09992 mol CHE, 0,15084 mol CHA, 0,26471 mol BEN), 100 mL Wasser, 120 °C, 40 bar, 1000 rpm.

t / min	5 g	10 g
	Y _{CHOL} / %	Y _{CHOL} / %
30	3	9
60	4	11
120	5	12
180	7	11
240	10	11
300	11	11
360	11	11

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Motivation für eine Verfahrensentwicklung oder -optimierung. ^[8]	1
Abbildung 2: Bisher verwendete Route (rot) sowie die optimierte Verfahrensrouten zur Bildung von Adipinsäure (grün). Alternativ wird die Reaktionsroute zur Bildung von ϵ -Caprolactam als gestrichelte Linie dargestellt.....	2
Abbildung 3: Benzol und seine wichtigsten Folgeprodukte sowie die Syntheserouten zur Bildung von Adipinsäure und ϵ -Caprolactam über Cyclohexan oder Cyclohexen. ^[12]	4
Abbildung 4: Anlagenkonzept zur Bildung von Cyclohexanol ausgehend von Benzol. ^[13, 21] 1 Wasserstoff, 2 Benzol, 3 und 4 Separator, 5 Destillation, 6 Cyclohexanol, 7 Lösungsmittel, 8 Benzol-Extraktion, 9 Benzol-Lösungsmittelgemisch, 10 Rektifikation, 11 Cyclohexan, 12 Cyclohexengewinnung, 13 Lösungsmittelrückgewinnung, R1 Reaktor Hydrierung, R2 Reaktor Hydratisierung.	5
Abbildung 5: Enthalpie-Diagramm der Benzolhydrierung über die Zwischenprodukte Cyclohexadien, Cyclohexen bis zum Cyclohexan. ^[27]	7
Abbildung 6: Komplexes Vier-Phasensystem bestehend aus Wasserstoff (H_2), Wasser, organischer Phase und einem festen Rutheniumkatalysator. ^[3]	8
Abbildung 7: Mögliche Reaktionspfade der Hydrierung von Benzol. $r_1 + r_2$: Stufenweise Hydrierung, r_3 : Mögliche Parallelreaktion.	8
Abbildung 8: Vorgeschlagener Mechanismus zur schrittweisen Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen nach Horiuti und Polanyi. ^[33]	9
Abbildung 9: Selektivitäts-Umsatzdiagramm der in der Literatur verwendeten, metallischen Rutheniumkatalysatoren unter Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung. ...	14
Abbildung 10: Selektivitäts-Umsatzdiagramm der in der Literatur verwendeten Trägerkatalysatoren unter Einsatz von verschiedenen Additiven in der selektiven Benzolhydrierung.	15
Abbildung 11: Selektivitäts-Umsatzdiagramm der in der Literatur verwendeten Ru-Trägerkatalysatoren ohne Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung.	17
Abbildung 12: Schematischer Ablauf der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung eines H-ZSM5-Zeolithen als Katalysator.	19
Abbildung 13: Mechanismus zur Dealuminierung von Zeolithen sowie die Regenerierung. ^[2]	20
Abbildung 14: Flüssig-flüssig Gleichgewichtsdiagramm (schwarze Linie) von Cyclohexen, Wasser und Cyclohexanol bei 120 °C und 20 bar Druck. Blaue und Rote Linien symbolisieren das chemische Gleichgewicht unter Annahme eines pseudohomogenen Ansatzes. Die grüne Linie symbolisiert den maximal zu erreichenden Umsatz unter Verwendung eines aziden, heterogenen Katalysators. ^[21]	23
Abbildung 15: Möglicher Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung eines Ionentauschers. ^[117]	24
Abbildung 16: Möglicher Rideal-Eley-Mechanismus der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol unter Verwendung eines H-ZSM5-Zeolithen. ^[117]	24
Abbildung 17: Sekundärstruktur von ZSM5 sowie die Abmessungen der Kanalgrößen in [100]-Richtung (oben) und [010]-Richtung (unten). ^[130]	25
Abbildung 18: Verschiedene Routen zur Bildung von Cyclohexanol ausgehend von Cyclohexen über eine Reaktivdestillation. Route 1 und 2: Indirekte Bildung von Cyclohexanol über einen Ester. Route 3: Direkte Bildung von Cyclohexanol.	26

Abbildung 19: Schematisches Fließbild der Reaktivdestillation. Direkte ^[120] (links) und indirekte ^[135] (rechts) Reaktionsführung. 1 Cyclohexen/Cyclohexan, 2 Wasser, 3 Cyclohexan, 4 Cyclohexanol, 5 Ameisensäure, 6 Ester, S1 Separator, K1 und K2 Reaktivdestillationskolonnen.	27
Abbildung 20: Blockschaubild zur Veranschaulichung der Abgrenzung des zu untersuchenden Reaktionssystems, der selektiven Benzolhydrierung zu Cyclohexen.	28
Abbildung 21: Die zwölf Teilschritte einer heterogen katalysierten Reaktion. ^[140]	29
Abbildung 22: Untersuchung der Reaktion auf Filmdiffusionslimitierung. $v_r =$ Strömungsgeschwindigkeit.	30
Abbildung 23: Schematischer Verlauf der effektiven Reaktionsgeschwindigkeit bei der Untersuchung auf Porendiffusion. d_K = Durchmesser des Katalysatorkorns.	31
Abbildung 24: Ressourcenschonender Weg zur Bildung von Cyclohexanol über die Teilreaktionen der selektiven Benzolhydrierung und der Hydratisierung von Cyclohexen.	32
Abbildung 25: Schematisches Fließbild des verwendeten Batchreaktors während der selektiven Benzolhydrierung zu Cyclohexen im diskontinuierlichen Betrieb. 1) Argon, 2) Wasserstoff, 3) Gasbürette, 4) Probeentnahme, 5) Reaktor, 6) Gasauslass.	37
Abbildung 26: Schematisches Fließbild der verwendeten Apparatur zur selektiven Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb. 1 Nachdosierung Wasser, 2 und 3 Pumpe, 4 Benzolvorrat, 5 Wasserstoff, 6 Argon, 7 Reaktor, 8 Kühler, 9 Phasenseparator, 10 Abfall, 11 Gasauslass.	38
Abbildung 27: Schematisches Fließbild des verwendeten Batchreaktors während der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol im diskontinuierlichen Betrieb. 1) Argon, 2) Probeentnahme, 3) Reaktor, 4) Gasauslass.	39
Abbildung 28: Beispielchromatogramm aller detektierten, organischen Komponenten der Offline-gaschromatographischen-Analyse der selektiven Benzolhydrierung.	40
Abbildung 29: Beispielchromatogramm der Online-gaschromatographische-Analyse der kontinuierlichen Reaktionsführung unter den zuvor genannten Parametern.	42
Abbildung 30: Beispielchromatogramm der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol im diskontinuierlichen Betrieb.	43
Abbildung 31: Einfluss der Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials. Links: Umsatz an Benzol nach einer Reaktionszeit von 180 min gegen die Kalzinierungstemperatur. Rechts: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm. Reaktionsbedingungen: $2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 1,5 \text{ g}$, $m_{\text{NaDCA}} = 4 \text{ mg}$, $T = 150 \text{ °C}$, $\text{pH}_2 = 20 \text{ bar}$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm.	45
Abbildung 32: Links: TGA-MS des unkalzinierten Trägermaterials. Heizrate: 10 °C/min . Rechts: Temperaturprogrammierte-Oxidation des unkalzinierten Trägermaterials. Heizrate: 10 °C/min	46
Abbildung 33: XRD-Aufnahme des Trägermaterials bei zwei verschiedenen Kalzinierungstemperaturen (500 °C und 900 °C). Quadrat schwarz: $\text{La}_2\text{O}_2(\text{CO}_3)$, Dreieck schwarz: NaNO_3 , Raute rot: La_2O_3 , Stern rot: ZnO , leere Raute rot: $\text{La}(\text{OH})_3$	46
Abbildung 34: Abbildung der <i>Residual-Plots</i> . Links: Vorhersage gegen experimentellen Befund mit: Experiment ^{2,35} in [%] und Vorhersage berechnet aus Gleichung 5.2. Rechts: Residuen gegen Experiment-Nummer.	52
Abbildung 35: Darstellung der Cook's Distanz (links) und des Box-Cox-Plots – Power-Transformation ($\text{Lambda}: 2,35$) (rechts).	52
Abbildung 36: Tatsächliche Fehlerabweichung unter Verwendung der in Tabelle 14 gezeigten Versuchsbedingungen sowie die im Mittel erreichte Ausbeute an Cyclohexen. Reaktionsbedingungen: $3 \text{ g } 2\text{Ru}/\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, 150 °C , 50 bar H_2 , 50 mL Benzol , $100 \text{ mL dest. Wasser}$, 1000 rpm	53

Abbildung 37: Konturplot der Ausbeute (links) sowie der Selektivität bei maximaler Ausbeute (rechts) an Cyclohexen unter Verwendung der optimalen Parameter in Abhängigkeit der Temperatur und des Druckes, wie in Tabelle 14 angegeben. Grauer Bereich entsteht durch die ausgeschlossenen Kombinationen.	54
Abbildung 38: Konturplot der Selektivität an Cyclohexen nach einer Reaktionszeit von 10 Minuten unter Verwendung der optimalen Parameter, in Abhängigkeit der Masse an NaDCA und des Drucks, wie in Tabelle 14 angegeben.	55
Abbildung 39: Hydrierung von Cyclohexen unter Verwendung verschiedener Mengen NaDCA. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Cyclohexen, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	55
Abbildung 40: Maximale Ausbeute an Cyclohexen und Anfangsverbrauchsgeschwindigkeit von Wasserstoff bei verschiedenen Drücken an H ₂ (links). Maximale Ausbeuten an Cyclohexen sowie die zugehörigen Selektivitäten und Umsätze. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	57
Abbildung 41: Konzentrations-Zeitverläufe der Komponenten Benzol, Cyclohexen und Cyclohexan unter Verwendung verschiedener Gesamtdrucke an H ₂ . Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	57
Abbildung 42: Bildungsgeschwindigkeiten von Cyclohexen und Cyclohexan (links) und mögliche Reaktionsschritte der selektiven Benzolhydrierung (rechts). Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	58
Abbildung 43: Maximale Ausbeute sowie Anfangsreaktionsgeschwindigkeit bezogen auf Wasserstoff (links) und einzelne Bildungsreaktionsgeschwindigkeit r_1 und r_2+r_3 (rechts) als Funktion des Partialdrucks. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar Gesamtdruck, 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	59
Abbildung 44: Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit sowie Anzahl der organischen Tröpfchen unter Reaktionsbedingungen in Abhängigkeit der Rührgeschwindigkeit (links). Selektivitäts-Umsatzdiagramm unter Verwendung verschiedener Rührgeschwindigkeiten (rechts). Die entsprechenden Umsatz-Zeit sowie Umsatz-Ausbeutediagramme sind im Anhang dargestellt. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.	60
Abbildung 45: Mittlere Tröpfchengröße der organischen Phase unter Reaktionsbedingungen. Reaktionsbedingungen: 0,5 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.	60
Abbildung 46: Berechnete Carberry-Zahlen in Abhängigkeit der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	61
Abbildung 47: Einfluss der Masse an Katalysator. Reaktionsbedingungen: Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	62
Abbildung 48: Einfluss der Masse an Katalysator und zusätzlichem Dispersionsmittel (La ₂ O ₃ -ZnO(5/1)). Reaktionsbedingungen: 1Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	63
Abbildung 49: Einfluss des Verhältnisses von H ₂ O zu Benzol. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 1000 rpm, Gesamt-Reaktionsvolumen: 150 mL.	63
Abbildung 50: Röntgenpulverdiffraktogramme der verschiedenen Trägermaterialien. Verhältnis x/y gibt den theoretischen Stoffmengenanteil von La ₂ O ₃ (Raute) zu ZnO (Stern) an.	64
Abbildung 51: Einfluss des Verhältnisses $n(\text{La}_2\text{O}_3)/n(\text{ZnO})$ im Trägermaterial unter Verwendung von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO. Reaktionsbedingungen: 3 g Katalysator, 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	65

Abbildung 52: Einfluss der Fällungsmethode des Trägermaterials $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$ unter Verwendung von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	66
Abbildung 53: Einfluss der Reduktionstemperatur auf die Performance von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	67
Abbildung 54: Temperaturprogrammierte-Reduktion des unreduzierten Katalysators $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$ sowie des Trägermaterials $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$. Heizrate: 5 °C/min.	68
Abbildung 55: Ru3d -Spektrum der XPS-Messung von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$ unter einer Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie die Aufspaltung der verschiedenen Ru-Spezies bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C (rechts).	69
Abbildung 56: La3d -Spektrum der XPS-Messung von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$ unter einer Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie die Aufspaltung der verschiedenen La-Spezies bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C (rechts).	69
Abbildung 57: Relative Anteile von La_2O_3 , $\text{La}_2(\text{CO})_3$ und $\text{La}(\text{OH})_3$ über den Verlauf der Temperaturerhöhung während der XPS-Messung.	70
Abbildung 58: $\text{Zn2p}_{3/2}$ -Spektrum der XPS-Messung von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$ unter einer Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen (links) sowie die Aufspaltung der verschiedenen Zn-Spezies bei einer Reduktionstemperatur von 400 °C (rechts).	70
Abbildung 59: Reaktionsschema zur chemischen Reduktion von Ru^{3+} (M) unter Verwendung von NaBH_4	71
Abbildung 60: Einfluss von NaBH_4 als Reduktionsmittel auf die Performance von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$. Links: Umsatz-Zeit-Diagramm, rechts: Selektivitäts-Umsatz-Diagramm. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	71
Abbildung 61: Einfluss verschiedener Rutheniumprecursoren auf die Performance von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	72
Abbildung 62: Rutheniumpartikelgrößenverteilung der verwendeten Katalysatoren $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$ nach erfolgter Reduktion unter H_2 -Atmosphäre bei 400 °C (links) sowie eine exemplarische TEM-Aufnahme unter Verwendung von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ als Precursor (rechts).	73
Abbildung 63: Einfluss zwei verschiedener Beladungsmethoden des Katalysators mit der Aktivkomponente Ruthenium, ausgehend von RuCl_3 . Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	74
Abbildung 64: Recyclingversuche unter Verwendung von $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$ ohne Verwendung zusätzlicher Additive. Reaktionsbedingungen: 3 g $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$, 150 °C, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	74
Abbildung 65: Röntgenpulverdiffraktogramme des Trägermaterials ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$) sowie des Katalysators vor ($2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-E}$) und nach dem Durchlauf des Recyclingtests ($2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-A}$). Die molare Zusammensetzung des Trägermaterials von La_2O_3 und ZnO beträgt in allen Katalysatoren 5/1.	75
Abbildung 66: FT-IR-Messungen des Trägermaterials ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$) sowie des Katalysators vor ($2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-E}$) und nach dem Durchlauf des Recyclingtests ($2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-A}$).	76
Abbildung 67: TGA-MS des an der Luft gelagerten Trägermaterials ($\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZnO(5/1)}$). Heizrate: 10 °C/min.	76
Abbildung 68: Partikelgrößenverteilung mit Gauss-Fit von Ruthenium sowie zwei exemplarische TEM-Bilder der Einbau- ($2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-E}$ (A)) sowie Ausbauprobe ($2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO-A}$ (B)) des Katalysators.	77

Abbildung 69: UV-Vis-Messung der wässrigen Reaktionslösung nach dem Recyclingtest.....	78
Abbildung 70: Modellvorstellung der kombinierten Fällungsmethode von Trägermaterial und Aktivkomponente. (Links) Standardpräparation unter Verwendung der <i>Incipient-wetness</i> -Methode - Rutheniumpartikel befinden sich auf der Oberfläche. (Rechts) Kombinierte Fällung von Träger und Aktivkomponente. Ruthenium wird selektiv vom Trägermaterial umschlossen.....	79
Abbildung 71: Kombinierte Fällung von Trägermaterial und Aktivkomponente. Kalzinierung bei unterschiedlichen Temperaturen, Reduktion unter H ₂ -Atmosphäre bei 400 °C. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.....	80
Abbildung 72: (Links) Temperaturprogrammierte-Oxidation (TPO) sowie (rechts) temperaturprogrammierte-Reduktion der kombinierten Fällung von Trägermaterial und Aktivkomponente.	81
Abbildung 73: Partikelgrößenverteilung und exemplarische TEM-Aufnahmen von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), hergestellt über eine kombinierte Fällung von Trägermaterial und Aktivkomponenten. (A) Kalziniert bei 500 °C, (B) kalziniert bei 900 °C. Die Reduktion erfolgte bei 400 °C unter Wasserstoffatmosphäre.	82
Abbildung 74: Einfluss von NaOH in verschiedenen Konzentration auf die selektive Benzolhydrierung. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, x mol/L NaOH, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.....	83
Abbildung 75: Links: Reaktorkopf mit verschiedenen Einbauten. 1 Gaseinlass, 2 Benzolzufuhr, 3 hydrophobe Filterkerze, 4 Rührer, 5 Thermoelement. Rechts: Hydrophobes Filterkerzensystem.	85
Abbildung 76: Verweilzeitsummenkurven F(t) unter Verwendung von Toluol als Verdrängungssubstanz. Reaktionsbedingungen: 20 bar H ₂ , 100 mL H ₂ O, 150 °C, 800 rpm, verschiedene Volumenströme an Toluol.	86
Abbildung 77: Standardisiertes Anfahrverhalten der kontinuierlichen Reaktionsführung. 7,7 Minuten mit 5 mL/min Benzol in den Reaktor gefördert, anschließend auf den entsprechenden Volumenstrom umgeschaltet (0,4 mL/min).....	87
Abbildung 78: Vergleich zwischen statistischer Versuchsplanung und kontinuierlicher Reaktionsführung. Reaktionsbedingungen: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, 20 bar H ₂ , V _{BEN} /V _{H2O} = 1/2, 150 °C, 800 rpm.	88
Abbildung 79: Einfluss der Masse an Katalysator unter den Reaktionsbedingungen: 5Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, 20 bar H ₂ , 5 mg NaDCA, V _{BEN} /V _{H2O} = 1/2, 135 °C, 1000 rpm.	89
Abbildung 80: Einfluss des Wasserstoffdrucks unter den Reaktionsbedingungen: 3 g 5Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, 5 mg NaDCA, V _{BEN} /V _{H2O} = 1/2, 135 °C, 1000 rpm.....	89
Abbildung 81: Einfluss der Temperatur unter den Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, V _{BEN} = 0,3 mL/min, 30 bar H ₂ , V _{BEN} /V _{H2O} = 1/2, 135 °C, 1000 rpm.....	90
Abbildung 82: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, V _{BEN} /V _{H2O} = 1/2, 1000 rpm, verschiedene V _{BEN} . Die genauen Reaktionsbedingungen der einzelnen Experimente sind im Anhang, Abschnitt 8.7.2 dargestellt.	91
Abbildung 83: Langzeituntersuchung unter Verwendung von 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) – kalziniert bei 900 °C, 30 bar H ₂ , 1,55 g NaOH, V _{BEN} = 0,075 mL/min, V _{BEN} /V _{H2O} = 1/2, 1000 rpm, alle 60 min für 2 min 5 mL/min aus Phasenseparator im Kreislauf geführt.	92
Abbildung 84: Partikelgrößenverteilung und exemplarische TEM-Aufnahmen von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO. (A) Vor der Reaktion (B) Nach der Reaktion.....	93
Abbildung 85: UV-Vis-Messung der wässrigen Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 260 Stunden im kontinuierlichen Betrieb.	94

Abbildung 86: Röntgenpulverdiffraktogramme (XRD) der verwendeten H-ZSM5-Zeolithe mit unterschiedlichen SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Verhältnissen (28, 50, 100).....	97
Abbildung 87: NH ₃ -TPD der Zeolithe mit unterschiedlichen SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Verhältnissen. Heizrate: 10 °C/min.	97
Abbildung 88: Pyridin-DRIFTS unter Verwendung von H-ZSM5 mit unterschiedlichen SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Verhältnissen: A = 28, B = 50, C = 100 und bei verschiedenen Temperaturen.	98
Abbildung 89: Ausbeute-Zeit-Diagramm der Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol. Reaktionsbedingungen: 5 g Zeolith, 120 °C, 20 bar Ar, 50 mL Cyclohexen, 100 mL H ₂ O, 1000 rpm. ..	99
Abbildung 90: Zusammenhang der Anzahl an azider Zentren sowie der Bildungsgeschwindigkeit von Cyclohexanol nach 360 Minuten. Reaktionsbedingungen: 5 g H-ZSM5-(28, 50, 100), 50 mL Cyclohexen, 100 mL dest. Wasser, 120 °C, 20 bar, 1000 rpm.	100
Abbildung 91: Erzielte Ausbeute in Abhängigkeit von Druck (Argon) sowie Temperatur bei unterschiedlichen Reaktionszeiten. (links) Erzielte Ausbeute nach einer Reaktionszeit von 360 Minuten. (rechts) Erzielte Ausbeute an Cyclohexanol nach einer Reaktionszeit von 420 Minuten. Reaktionsbedingungen: 5 g H-ZSM5-28, 50 mL Cyclohexen, 100 mL dest. Wasser, 1000 rpm.	100
Abbildung 92: Umsetzung eines Produktgemisches der selektiven Benzolhydrierung im kontinuierlichen Betrieb zu Cyclohexanol unter Verwendung der optimalen Reaktionsbedingungen. Ausbeute von Cyclohexanol unter Verwendung verschiedener Massen an H-ZSM5-28 als Katalysator (links). Konzentrationsverlauf von Cyclohexen, Cyclohexanol, Cyclohexan sowie Benzol unter Verwendung von 10 g H-ZSM5-28 (rechts). Reaktionsbedingungen: H-ZSM5-28, 50 mL Produktgemisch, 100 mL dest. Wasser, 120 °C, 40 bar Argon, 1000 rpm.	102
Abbildung 93: Verschiedene Optimierungsstadien zur Verbesserung des Katalysators 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO. Reaktionsbedingungen Schwab et al. ^[101] : 1,5 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) (kalziniert bei 500 °C), 4 mg NaDCA, 20 bar, 150 °C. Reaktionsbedingungen Rest: xRu/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) (kalziniert bei 900 °C), 50 bar.	104
Abbildung 94: Links: Foto der kontinuierlichen Laborapparatur der selektiven Benzolhydrierung zu Cyclohexen. Rechts: Schematisches Verfahrensfließbild. 1 Nachdosierung Wasser, 2 und 3 Pumpe, 4 Benzolvorrat, 5 Wasserstoff, 6 Argon, 7 Reaktor, 8 Kühler, 9 Phasenseparator, 10 Abfall, 11 Gasausslass.	104
Abbildung 95: Verfahrensfließbild der kontinuierlichen Laborapparatur.	116
Abbildung 96: In-situ XRD-Messungen des unkalzinierten Trägermaterials bei verschiedenen Temperaturen. Diffraktometer: StadiP (Stoe & Cie. GmbH, Darmstadt), Mo _{Kα1} -Strahlung (0,70930 Å), Ge[111]-Monochromator. Dreieck: La ₂ O ₂ CO ₃ , Quadrat: La ₂ O ₃ , Stern: ZnO.....	116
Abbildung 97: Untersuchung der Tröpfchengröße unter Reaktionsbedingungen bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten. Bedingungen: 0,5 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO, 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.	117
Abbildung 98: Bestimmung der Korngröße mittels Mastersizer 3000 & Hydro MV & Aero S (Malvern Instruments Ltd.) zur Berechnung der Carberry-Zahl.....	117
Abbildung 99: Ru3d Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.....	118
Abbildung 100: La3d Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.....	119
Abbildung 101: Zn 2p3/2 Spektrum der XPS-Messung von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO unter Wasserstoffatmosphäre bei verschiedenen Temperaturen.	120
Abbildung 102: TEM-Aufnahmen der Katalysatoren unter Verwendung verschiedener Rutheniumprecursor.....	120

Abbildung 103: Temperaturprogrammierte Oxidation und anschließende Reduktion (TPR) von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO, hergestellt über die Standardmethode.....	121
Abbildung 104: Umsatz-Zeit (links) und Ausbeute-Umsatz-Diagramm (rechts) zum Ausschluss der Filmdiffusion. Reaktionsbedingungen: 3 g 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO, 150 °C, 50 bar H ₂ , 50 mL Benzol, 100 mL dest. Wasser.	122

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der in der Literatur verwendeten, metallischen Rutheniumkatalysatoren unter Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung. ...	14
Tabelle 2: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der in der Literatur verwendeten Trägerkatalysatoren unter Einsatz verschiedener Additive in der selektiven Benzolhydrierung.	15
Tabelle 3: Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der in der Literatur verwendeten Ru-Trägerkatalysatoren ohne Einsatz von Additiven in der selektiven Benzolhydrierung.	17
Tabelle 4: Reaktionsbedingungen und Katalysatoren der in der Literatur bekannten, kontinuierlichen Reaktionssysteme.	18
Tabelle 5: In der Literatur verwendete Reaktionsbedingungen zur Hydratisierung von Cyclohexen zu Cyclohexanol. ^a bei 55 % Umsatz.	21
Tabelle 6: Thermodynamische Daten für das System Cyclohexen, Wasser und Cyclohexanol. ^[119]	22
Tabelle 7: Organische Komponenten sowie deren zugehörige Retentionszeiten und verwendeten Kalibrierfaktoren der Offline-gaschromatographischen-Analyse.	40
Tabelle 8: Organische Komponenten sowie deren zugehörige Retentionszeiten und verwendeten Kalibrierfaktoren der Online-gaschromatographischen-Analyse.	41
Tabelle 9: Organische Komponenten sowie deren zugehörigen Retentionszeiten und verwendeten Kalibrierfaktoren der Offline-gaschromatographischen-Analyse.	42
Tabelle 10: Zusammenfassende Darstellung des Einflusses der Kalzinierungstemperatur des Trägermaterials La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) sowie der Performance des Katalysators 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1).	47
Tabelle 11: Definierte Einflussgrößen sowie deren Variationsbereich für die Durchführung der statistischen Versuchsplanung.	48
Tabelle 12: Verbotene Kombinationen in der Erstellung des optimalen Versuchsplans unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung <i>Design of Experiments</i>	48
Tabelle 13: Einfluss der verschiedenen Einflussgrößen als Ergebnis der Parameteroptimierung unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung (DoE) und xRu/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) als Katalysator (x = verschiedene Ma.-% _{Ru}). In allen Experimenten wurde ein Verhältnis von wässriger zu organischer Phase von 2/1 sowie eine Rührerdrehzahl von 1000 rpm verwendet.	49
Tabelle 14: Optimale Reaktionsbedingungen der selektiven Benzolhydrierung nach Durchführung der Parameteroptimierung unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung (DoE) und xRu/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1) als Katalysator (x = verschiedene Ma.-% _{Ru}). In allen Experimenten wurde ein Verhältnis von wässriger zu organischer Phase von 2/1 sowie eine Rührerdrehzahl von 1000 rpm verwendet.	50
Tabelle 15: Quantitative XRD-Analyse der verschiedenen Trägermaterialien.	64
Tabelle 16: Unterschiedliche Fällungsreagenzien zur Untersuchung der Präparation von La ₂ O ₃ -ZnO(5/1).	66
Tabelle 17: ICP-OES-Messungen des Katalysators vor und nach der Reaktion sowie der wässrigen Reaktionslösung nach fünf Zyklen.	78
Tabelle 18: Zusammenfassung der Ergebnisse aus der kombinierten Trägerfällung mit Aktivkomponente unter Verwendung verschiedener Kalzinierungstemperaturen und einem standardmäßigen Gehalt von 2 Ma.-% _{Ru}	81
Tabelle 19: Ergebnisse der ICP-Messung des Einbau- sowie Ausbaukatalysators der Versuche unter Verwendung verschiedener Konzentrationen an Natronlauge.	83

Tabelle 20: Durch grafische Integration ermittelte Verweilzeiten.	86
Tabelle 21: Übersicht der verschiedenen Experimente und deren Reaktionsbedingungen unter Verwendung von 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1).	91
Tabelle 22: ICP-OES-Messungen des Katalysators vor und nach der Reaktion sowie der wässrigen Reaktionslösung nach einer Reaktionszeit von 260 Stunden im kontinuierlichen Betrieb. ^a g/100 mL.	93
Tabelle 23: Übersicht des Katalysatorscreenings unter Verwendung verschiedener Metalloxide und Zeolithe. Reaktionsbedingungen: 5 g Katalysator, 60 mL Cyclohexen, 100 mL H ₂ O, 120 °C, 20 bar Argon, 1000 rpm. ^a Abweichende Katalysatormasse (15 g). ^b Abweichendes Eduktvolumen (50 mL Cyclohexen).	95
Tabelle 24: Zusammenfassung der charakteristischen Daten für H-ZSM5 in verschiedenen SiO ₂ /Al ₂ O ₃ -Verhältnissen.	99
Tabelle 25: Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse aus der selektiven Benzolhydrierung sowie der Hydratisierung von Cyclohexen. ^a Maximal gemessene Selektivität im kontinuierlichen Betrieb.	105
Tabelle 26: Verwendete Chemikalien zur Präparation der Katalysatoren für die selektive Benzolhydrierung.	114
Tabelle 27: Verwendete Chemikalien zur Präparation der Katalysatoren für die Hydratisierung von Cyclohexen.	114
Tabelle 28: Verwendete Chemikalien während der Experimente der selektiven Benzolhydrierung.	115
Tabelle 29: Verwendete Chemikalien während der Experimente der selektiven Benzolhydrierung.	115
Tabelle 30: Physikalische Daten zur Berechnung der Carberry Zahl.	115
Tabelle 31: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (keine). Versuch HSBH68: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 1,5 g, m _{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p _{H2} = 20 bar, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	123
Tabelle 32: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (500 °C). Versuch HSBH66: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 1,5 g, m _{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p _{H2} = 20 bar, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	123
Tabelle 33: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (600 °C). Versuch HSBH62: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 1,5 g, m _{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p _{H2} = 20 bar, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	124
Tabelle 34: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (700 °C). Versuch HSBH61: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 1,5 g, m _{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p _{H2} = 20 bar, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	124
Tabelle 35: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (800 °C). Versuch HSBH64: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 1,5 g, m _{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p _{H2} = 20 bar, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	124
Tabelle 36: Einfluss der Kalzinierungstemperatur (900 °C). Versuch HSBH65: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 1,5 g, m _{NaDCA} = 4 mg, T = 150 °C, p _{H2} = 20 bar, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	125
Tabelle 37: Versuchsdetails der Parameteroptimierung unter Verwendung der statistischen Versuchsplanung. xRu/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	126
Tabelle 38: Einfluss des Drucks (20 bar). Versuch HSBH153: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	128
Tabelle 39: Einfluss des Drucks (30 bar). Versuch HSBH154: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	128
Tabelle 40: Einfluss des Drucks (40 bar). Versuch HSBH155: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	128
Tabelle 41: Einfluss des Drucks (50 bar). Versuch HSBH149: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V _{H2O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	129

Tabelle 42: Einfluss des Drucks (60 bar). Versuch HSBH150: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	129
Tabelle 43: Einfluss des Drucks (70 bar). Versuch HSBH151: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	129
Tabelle 44: Einfluss des Drucks (80 bar). Versuch HSBH152: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	130
Tabelle 45: Einfluss des Partialdrucks (p _{H₂} /p _{Ar} =0,9). Versuch HSBH178: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p _{ges.} = 50 bar V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	131
Tabelle 46: Einfluss des Partialdrucks (p _{H₂} /p _{Ar} =0,7). Versuch HSBH177: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p _{ges.} = 50 bar V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	131
Tabelle 47: Einfluss des Partialdrucks (p _{H₂} /p _{Ar} =0,5). Versuch HSBH180: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p _{ges.} = 50 bar V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	131
Tabelle 48: Einfluss des Partialdrucks (p _{H₂} /p _{Ar} =0,9). Versuch HSBH179: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p _{ges.} = 50 bar V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	132
Tabelle 49: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH143: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 100 rpm.	133
Tabelle 50: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH144: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 300 rpm.	133
Tabelle 51: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH145: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 500 rpm.	134
Tabelle 52: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH147: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 700 rpm.	134
Tabelle 53: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH146: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	134
Tabelle 54: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH148: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1300 rpm.	135
Tabelle 55: Einfluss Rührgeschwindigkeit. Versuch HSBH158: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1600 rpm.	135
Tabelle 56: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH138: 1Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	136
Tabelle 57: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH127: 1Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 6 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	136
Tabelle 58: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH136: 1Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 9 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	136
Tabelle 59: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH146: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	137
Tabelle 60: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH163: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 6 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	137
Tabelle 61: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH163: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 6 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	137
Tabelle 62: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH138: 1Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	138

Tabelle 63: Erhöhung der Katalysatormasse. Versuch HSBH130: 1Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, 3 g La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.....	138
Tabelle 64: Einfluss des Flüssigphasenverhältnisses von Benzol zu Wasser. Versuch HSBH193: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 1/2, 1000 rpm.	139
Tabelle 65: Einfluss des Flüssigphasenverhältnisses von Benzol zu Wasser. Versuch HSBH194: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 1/1, 1000 rpm.	139
Tabelle 66: Einfluss des Flüssigphasenverhältnisses von Benzol zu Wasser. Versuch HSBH195: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	140
Tabelle 67: Einfluss des Verhältnis La ₂ O ₃ /ZnO im Trägermaterial. Versuch HSBH162: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(1/0), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	141
Tabelle 68: Einfluss des Verhältnis La ₂ O ₃ /ZnO im Trägermaterial. Versuch HSBH129: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	141
Tabelle 69: Einfluss des Verhältnis La ₂ O ₃ /ZnO im Trägermaterial. Versuch HSBH131: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(1/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	141
Tabelle 70: Einfluss des Verhältnis La ₂ O ₃ /ZnO im Trägermaterial. Versuch HSBH133: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(1/5), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	142
Tabelle 71: Einfluss des Verhältnis La ₂ O ₃ /ZnO im Trägermaterial. Versuch HSBH161: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(0/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	142
Tabelle 72: Untersuchung der Fällungsmethode von La ₂ O ₃ -ZnO (Fällung über das Carbonat). Versuch HSBH106: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	143
Tabelle 73: Untersuchung der Fällungsmethode von La ₂ O ₃ -ZnO (Fällung aus den Chloriden). Versuch HSBH128: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	143
Tabelle 74: Untersuchung der Fällungsmethode von La ₂ O ₃ -ZnO (Fällung durch NaOH). Versuch HSBH135: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	143
Tabelle 75: Untersuchung der Reduktionstemperatur (200 °C). Versuch HSBH187: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	144
Tabelle 76: Untersuchung der Reduktionstemperatur (300 °C). Versuch HSBH188: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	144
Tabelle 77: Untersuchung der Reduktionstemperatur (400 °C). Versuch HSBH190: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	144
Tabelle 78: Untersuchung der Reduktionstemperatur (500 °C). Versuch HSBH189: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	145
Tabelle 79: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH ₄ (n _{Ru} /n _B = 1/5). Versuch HSBH140: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	146
Tabelle 80: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH ₄ (n _{Ru} /n _B = 1/10). Versuch HSBH141: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	146
Tabelle 81: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH ₄ (n _{Ru} /n _B = 1/20). Versuch HSBH142: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	147
Tabelle 82: Untersuchung der Reduktion mittels NaBH ₄ (Reduktion mittels H ₂ unter Standardbedingungen). Versuch HSBH129: 2Ru/La ₂ O ₃ -ZnO(5/1), m _{Kat.} = 3 g, T = 150 °C, p = 50 bar H ₂ , V _{H₂O} /V _{BEN} = 2/1, 1000 rpm.	147

Tabelle 83: Untersuchung des Einflusses des Rutheniumprecursors (RuCl_3). Versuch HSBH106: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	148
Tabelle 84: Untersuchung des Einflusses des Rutheniumprecursors ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)$). Versuch HSBH109: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	148
Tabelle 85: Untersuchung des Einflusses des Rutheniumprecursors ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$). Versuch HSBH116: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	148
Tabelle 86: Untersuchung des Einflusses der Beladungsmethode (Imprägnierung). Versuch HSBH184: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	149
Tabelle 87: Untersuchung des Einflusses der Beladungsmethode (Incipient wetness). Versuch HSBH106: $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	149
Tabelle 88: Recyclingversuche unter Verwendung von $2 \text{ Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ ohne Verwendung zusätzlicher Additive. Reaktionsbedingungen: $3 \text{ g } 2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$, $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 50 bar H_2 , 50 mL Benzol , $100 \text{ mL dest. Wasser}$, 1000 rpm .	150
Tabelle 89: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH168: Standardmethode, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	150
Tabelle 90: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH186: Kalzinierungstemperatur $500 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	150
Tabelle 91: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH191: Kalzinierungstemperatur $600 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	151
Tabelle 92: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH192: Kalzinierungstemperatur $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	151
Tabelle 93: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH203: Kalzinierungstemperatur $800 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	151
Tabelle 94: Untersuchung der kombinierten Trägerfällung Versuch HSBH185: Kalzinierungstemperatur $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	152
Tabelle 95: Untersuchung von NaOH (0 mol/L) Versuch HSBH205: Kalzinierungstemperatur $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	153
Tabelle 96: Untersuchung von NaOH ($0,1 \text{ mol/L}$) Versuch HSBH172: Kalzinierungstemperatur $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	153
Tabelle 97: Untersuchung von NaOH ($0,25 \text{ mol/L}$) Versuch HSBH204: Kalzinierungstemperatur $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	153
Tabelle 98: Untersuchung von NaOH ($0,5 \text{ mol/L}$) Versuch HSBH209: Kalzinierungstemperatur $900 \text{ }^\circ\text{C}$, $2\text{Ru/La}_2\text{O}_3\text{-ZnO}(5/1)$, $m_{\text{Kat.}} = 3 \text{ g}$, $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 50 \text{ bar H}_2$, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, 1000 rpm .	154
Tabelle 99: Versuchsnummer BHK44, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, $\text{MFC}_{\text{Auslass}} = 10 \text{ mL/min}$.	155
Tabelle 100: Versuchsnummer BHK45, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, $\text{MFC}_{\text{Auslass}} = 10 \text{ mL/min}$.	155
Tabelle 101: Einfluss der Masse an Katalysator. Versuchsnummer BHK52, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, $\text{MFC}_{\text{Auslass}} = 10 \text{ mL/min}$.	156
Tabelle 102: Einfluss der Masse an Katalysator. Versuchsnummer BHK53, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, $\text{MFC}_{\text{Auslass}} = 10 \text{ mL/min}$.	156
Tabelle 103: Einfluss des Wasserstoffdrucks. Versuchsnummer BHK53, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, $\text{MFC}_{\text{Auslass}} = 10 \text{ mL/min}$.	157
Tabelle 104: Einfluss des Wasserstoffdrucks. Versuchsnummer BHK54, $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{BEN}} = 2/1$, $\text{MFC}_{\text{Auslass}} = 10 \text{ mL/min}$.	157

Tabelle 105: Einfluss der Temperatur. Versuchsnummer BHK62, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	158
Tabelle 106: Einfluss der Temperatur. Versuchsnummer BHK63, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	158
Tabelle 107: Einfluss der Temperatur. Versuchsnummer BHK65, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	159
Tabelle 108: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 1). Versuchsnummer BHK56, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	159
Tabelle 109: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 2). Versuchsnummer BHK55, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	160
Tabelle 110: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 3). Versuchsnummer BHK58, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	160
Tabelle 111: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 4). Versuchsnummer BHK60, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	161
Tabelle 112: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 5). Versuchsnummer BHK69, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	161
Tabelle 113: Einfluss verschiedener Reaktionsparameter (Experiment 6). Versuchsnummer BHK70, $V_{H_2O}/V_{BEN} = 2/1$, $MFC_{Auslass} = 10$ mL/min.	162
Tabelle 114: Optimierung der Reaktionsbedingungen unter Verwendung von H-ZSM5-28 nach 360 Minuten. Reaktionsbedingungen: 5 g Katalysator, 50 mL Cyclohexen, 100 mL Wasser, 1000 rpm, 360 Minuten.	163
Tabelle 115: Optimierung der Reaktionsbedingungen unter Verwendung von H-ZSM5-28 nach 360 Minuten. Reaktionsbedingungen: 5 g Katalysator, 1000 rpm, 360 Minuten.	163
Tabelle 116: Bildung von Cycloheanol aus einem exemplarischen Reaktionsgemisch. Reaktionsbedingungen: H-ZSM5-28, 50 mL aus Reaktionsgemisch (0,09992 mol CHE, 0,15084 mol CHA, 0,26471 mol BEN), 100 mL Wasser, 120 °C, 40 bar, 1000 rpm.	164

11 Lebenslauf

Hendrik Spod
Kilianusstraße 6
63533 Mainhausen

Beruflicher Werdegang

Seit Oktober 2016 Projektleiter F&E bei HERAEUS Deutschland GmbH

Promotion

Februar 2013 bis Oktober 2016 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt im
Fachbereich Technische Chemie (Prof. Dr. P. Claus, Heterogene
Katalyse) in Zusammenarbeit mit der BASF SE
"Selektive Hydrierung von Benzol zu Cyclohexen und dessen
anschließende Hydratisierung zu Cyclohexanol"

Studium

Oktober 2010 bis Dezember 2012 Master Studium Chemie an der Technischen Universität Darmstadt
Juni 2012 bis Dezember 2012 Masterthesis in der Technischen Chemie im Arbeitskreis Prof. Dr.
P. Claus, TU-Darmstadt
„Selektive Benzolhydrierung zu Cyclohexen“

Oktober 2006 bis Juni 2010 Bachelor Studium Chemie an der Technischen Universität
Darmstadt

April 2010 bis Juni 2010 Bachelorthesis in der Technischen Chemie im Arbeitskreis Prof. Dr.
P. Claus, TU-Darmstadt
„Herstellung, Charakterisierung und Einsatz von Ceroxid-basierten
Katalysatoren für die Umsetzung von Kohlenstoffdioxid mit
Methanol“

Schule

September 2009 bis Juni 2006 Berufliches Gymnasium mit Schwerpunkt Wirtschaft an der Georg-
Kerschensteiner-Schule, Obertshausen

Darmstadt, den

Hendrik Spod, M.Sc.

Hendrik Spod
Kilianusstraße 6
63533 Mainhausen

Darmstadt, den

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Hendrik Spod, M.Sc.

Hendrik Spod
Kilianusstraße 6
63533 Mainhausen

Darmstadt, den

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Hendrik Spod, M.Sc.